Aus der Prothetischen Abteilung
(Direktor: Prof. Dr. H. Böttger)
der Universitäts-Poliklinik und Klinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten
(Westdeutsche Kieferklinik) Düsseldorf

ÜBERSICHT
über verschiedene In-Vivo- und In-Vitro-Versuche zum Korrosionsverhalten dentaler Amalgame.

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Zahnmedizin
der Medizinischen Fakultät der Universität
Düsseldorf

vorgelegt von

Joachim Wyrwoll

1983

Aus der Prothetischen Abteilung
(Direktor: Prof. Dr. H. Böttger)
der Universitäts-Poliklinik und Klinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten
(Westdeutsche Kieferklinik) Düsseldorf

ÜBERSICHT
über verschiedene In-Vivo- und In-Vitro-Versuche zum Korrosionsverhalten dentaler Amalgame.

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Zahnmedizin
der Medizinischen Fakultät der Universität
Düsseldorf

vorgelegt von

Joachim Wyrwoll

1983

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität Düsseldorf

Der Dekan
der Medizinischen Fakultät
der Universität Düsseldorf

gez.: Prof. Dr. Brüster

Referent

gez.: Prof. Dr. Rehberg

Korreferent

gez.: Prof. Dr. Böttger

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543915_0098

M E I N E R F A M I L I E

ÜBERSICHT ÜBER VERSCHIEDENE IN VIVO- UND IN VITRO-VERSUCHE ZUM KORROSIONSVERHALTEN DENTALER AMALGAME.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S :

1. Definition und Bedeutung der Korrosion
2. Grundlagen und allgemeine Begriffe der Korrosion
2.1. Korrosionsbeständigkeit eines Werkstoffes.
2.2. Elektrochemische Zellen
2.3. Geschwindigkeit elektrochemischer Reaktionen
2.4. Passivität und Polarisation
2.5. Korrosionsarten
2.6 DIN-Normen: 50900 Korrosion
3. Zusammensetzung der verschiedenen Amalgame
3.1. Konventionelles Silberamalgam
3.2. Hochkupferhaltiges Amalgam
4. Meßtechniken chemischer und elektrochemischer Korrosionsuntersuchungen (in vitro)
4.1. Potentialmessungen
4.1.1. Messungen des freien Korrosionspotentiales von Amalgamen gegen eine Normalwasserstoffelektrode
4.1.2. Messungen von Korrosionspotentialen im Mund von Patienten
4.2. Messungen der Korrosionskinetik
4.2.1. Messungen mit einem Potentiostaten
4.2.1.1. Vergleich des Stromflußes bei verschiedenen Potentialen
4.2.1.2. Verschiedene Peaks in Polarisationskurven als Kennzeichen der Auflösung bestimmter Phasen
4.2.1.3. Potentiodynamische Polarisation mit anschliessender Untersuchung der Korrosionsprodukte
4.2.1.4. Auswirkungen der Oberflächenbeschaffenheit von Amalgamen auf die Korrosion
4.2.1.5. Stromentwicklung bei ausgewähltem Potential

4.2.1.6. Vergleich der Stromentwicklung an verschiedenen Amalgamen
4.2.2. Messungen mit einem Galvonostaten
4.3. Chemische Korrosionsversuche
4.3.1. Untersuchung der Anlaufbeständigkeit verschiedener Legierungen
4.3.2. Herauslösen der Gamma-2-Phase aus Amalgam
4.3.3. Konstruktion einer Spaltkorrosionszelle
4.3.4. Untersuchung über unterschiedliche Kupferabgabe von Amalgamen
4.3.5. Weitere Eintauchversuche
5. In vivo Korrosionstests
5.1. Untersuchung von Korrosionsprodukten an einer Amalgamfüllung aus dem Patientenmund
5.2. Korrosionstest: Amalgamproben in Prothesen
5.3. Potentiostatische Polarisationsmessungen an lebenden Pavianen
6. Diskussion
6.1. Elektrochemische Korrosionstests
6.1.1. Techniken
6.1.2. Einflüße der Parameter
6.2. Chemische Korrosionstests
6.3. In vivo-Versuche
6.4. Zusammenfassung

ÜBERSICHT ÜBER VERSCHIEDENE IN VIVO- UND IN VITRO-VERSUCHE ZUM KORROSIONSVERHALTEN DENTALER AMALGAME.

1. Definition und Bedeutung der Korrosion

Ein in der Zahnheilkunde zentrales Problem bei der Verwendung von Dentallegierungen als Füllungsmaterialien von Kavitäten, Wurzelfüllungen oder Aufbauten, sowie als Kronen-, Brücken- und Modellgußkonstruktionen ist die Korrosion bzw. ihre Verhinderung.

Diese Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine meßbare Veränderung des Werkstoffes, von der Oberfläche ausgehend bewirkt, und zu einem Korrosionsschaden führen kann (7), ist nicht nur aus ästhetischen Gründen (Verfärbung) unerwünscht. Denn einerseits darf die durch konservierende bzw. prothetische Behandlung erzielte Wiederherstellung eines funktionsfähigen Kauorgans nicht gefährdet werden, andererseits werden von mehreren Autoren biologische Auswirkungen durch End- oder Zwischenprodukte der Korrosion der Mundgewebe und innere Organe diskutiert (1,3,28).

Materialschäden durch Korrosion können sich äussern als ungünstige Veränderung physikalischer Werte, wie zum Beispiel die Verminderung der mechanischen Festigkeit oder die völlige oder die teilweise Auflösung (17).
Mögliche Schädigungen bzw. Beeinträchtigungen der Gesundheit beim Menschen reichen, verschiedenen Autoren nach (1,3,28), vom sogenannten galvanischen Schock, dessen Ursache ein kurzer Stromstoß zwischen plötzlich kurzgeschalteten Metallelektroden verschiedener Potentiale im Munde des Patienten ist, über den bekannten "metallischen Geschmack" durch lösliche Korrosionsprdukte bis hin zu pathologischen Veränderungen des harten und weichen Mund-

gewebes und übersensiblen Reaktionen wie z.B. Stomatitis und Dermatitis, sowie verschiedenen Allergien. Nach Wagner (37) können Reaktionen eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine meßbare und unbeabsichtigte Veränderung des Werkstoffes bewirken und Korrosionsschäden mit sich bringen, schon bei der Herstellung des Werkstoffes enstehen oder durch falsche Verarbeitung der Dentallegierungen bedingt sein. Mögliche Sulfidbildung beim Vorwärmen zum Angießen oder beim Löten, oder aber Oxidbildung im Inneren der Legierung beim Glühen sind als eine durch einen chemischen Angriff ausgelöste Korrosion zu betrachten.

Dieser Korrosion versucht man durch genaue Richtlinien, sogenannten Normen, in bezug auf Zusammensetzung und Verarbeitung entgegenzutreten, wie die bereits teilweise als DIN-Normen, als ADA-Normen der American Dental Association bzw. als internationale ISO-Normen bestehen (siehe 2.Kap.).

Die für den Zahnarzt selbst wesentlich wichtigeren Korrosionsvorgänge, mit denen er am Patienten konfrontiert werden kann, sind Korrosionsfälle, die im Munde der Patienten im wässrigen Speichel ablaufen. Sie sind fast ausnahmslos elektrochemischer Natur (37). Wenn z.B. eine Brücke im Munde verfärbt oder wenn sie gar stärker korrodiert wird, so handelt es sich meist um einen elektrochemischen Angriff, bei dem der Ionen enthaltende Speichel als Elektrolyt wirkt.

Zahlreiche Wissenschafter haben sich deshalb zum Ziel gesetzt, auf dem Gebiet der Dentalmaterialforschung die für diese Art der Korrosion verantwortlichen Vorgänge durch entsprechende in vitro-Versuche zu klären, um eventuell durch gezielte und genormte Testbedingungen Legie-

rungen auf ihre Korrosionsbeständigkeit hin möglichst exakt prüfen und miteinander vergleichen zu können, bevor diese am Patienten benutzt werden. Ausgelöst wurden diese Versuche einmal durch die Entwicklung und den Einsatz neuer Legierungen und zum anderen durch die Bemühungen um größere Sicherheit vor Schäden für den Patienten.

Das Anliegen der vorliegenden Arbeit ist es, eine Übersicht über die Methoden, Ziele und Ergebnisse der wesentlichen in jüngerer Zeit durchgeführten Versuche zum Korrosionsverhalten von dentalen Amalgamen zu geben. Diese Übersicht soll dazu beitragen, brauchbare Norm-Testbedingungen für eine miteinander vergleichbare Korrosionsbeständigkeit verschiedenster Dentallegierungen zu finden, die bei der Suche nach geeigneten korrosionsfesten Dentallegierungen von Bedeutung sein dürften.

2. Grundlagen und allgemeine Begriffe der Korrosion

2.1. Korrosionsbeständigkeit eines Werkstoffes

Grundsätzlich ist festzustellen, daß der Begriff der Korrosionsbeständigkeit in der allgemeinen Korrosionslehre kein echter Werkstoffkennwert ist, wie dies etwa der Elastizitätsmodul oder die elektrische Leitfähigkeit sind. Denn die Korrosionsbeständigkeit eines Werkstoffes hängt auch sehr vom Umgebungseinfluß und der Gebrauchsdauer ab. Ein Metall kann z.B. in einem Medium vollständig beständig sein (z.B. Aluminium in Luft), dagegen in einem anderen Medium heftig korrodieren (z.B. Aluminium in alkalischer Lösung). Nicht rostender Stahl vom Typ X5 Cr Ni Mo 1812 verhält sich gegenüber vielen Medien korrosionsbeständiger als der Typ X5 Cr Ni 189, deshalb wird der Erstere oft aus Sicherheitsgründen dem Letzteren vorgezogen (13). Für chloridhaltige Lösungen ist dies durchaus richtig, in Salpetersäure und anderen oxidierenden Säuren können sich aber die Verhältnisse gerade umkehren. Die Angabe der besseren Korrosionsbeständigkeit kann daher nur für bestimmte Medien bzw. Belastungen gültig sein (P.J.Gellings, Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen).

Die in der Zahnmedizin verwendeten Legierungen wie z.B. Chrom-Kobalt-Molybdän als Modellguß oder Amalgam als Füllungsmaterial werden nun in einem ganz bestimmten Bereich nämlich dem Mundmilieu des Menschen eingesetzt. Wenn auch die Verhältnisse im Mund nicht eindeutig zu definieren sind, da sie in einem gewissen Rahmen schwanken, so ist doch mit Körpertemperatur, Speichelzusammensetzung und Speichel-pH, sowie mit den durchschnittlichen Belastungsverhältnissen, denen die Legierungen im Mund ausgesetzt sind, ein wesentlich engerer Bereich vorgegeben als der allgemeinen Korro-

sionslehre z.B. für Ableitungsröhre.

Der Begriff der Korrosionsbeständigkeit müßte demnach in der Zahnmedizin bezüglich der verwendeten Legierungen von wesentlich größerer Aussagekraft sein.

2.2. Elektrochemische Zellen

Ein Metall Me, das in einem Elektrolyt eintaucht, der Ionen desselben Metalls Me^{n+} enthält, hat das Bestreben, ein dynamisches Gleichgewicht einzustellen:

$$Me^{n+} + ne^- \rightleftharpoons Me$$

Diese Wechselwirkung zwischen der Metallphase und den Ionen der Lösung führt zu einer elektrischen Potentialdifferenz. Im Gleichgewicht ist dieses Potential durch die Nernst´sche Gleichung definiert:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \text{ en } \left[Me^{n+}\right]$$

E° = Standardpotential und gilt jeweils für die Metallelektrode in 1-molarer Elektrolytlösung.
Die Tabellierung der Standardpotentiale heißt elektrochemische Spannungsreihe.
Als Nullpunkt dieser Reihe wurde willkürlich das Gleichgewichtspotential der Wasserstoffelektrode definiert.

Wenn zwei Elektroden über einen elektrischen Leiter miteinander verbunden werden, fließt ein elektrischer Strom, der die Potentialdifferenz abzubauen versucht. An der einen Elektrode laufen dann Reduktionsreaktionen ab, sie heißt Kathode, die entsprechende Gegenelektrode, an der Oxidationsreaktionen ablaufen, heißt Anode. Die Bezeichnung Kathode und Anode hat also nur dann einen Sinn, wenn ein Stromfluß erfolgt(13).

Die beiden in der Mundhöhle denkbaren elektrochemischen Zellen können sein:

1. Getrennte Elektroden: Verbindung besteht nur durch die Elektrolyten, Gewebsflüssigkeit und Speichel. Der Elektronenfluß ist gering wegen des hohen Widerstandes der Elektrolyten. Bei Kurzschluß der beiden Elektroden fließt ein Kurzschlußstrom, der zwar schnell abebbt, aber im Mund Beschwerden in Form von ziehenden oder stechenden Schmerzen beim Patienten auslösen kann. Die Korrosion ist gering.

2. Elektroden in direktem Kontakt, sog. Lokalelemente. Verschiedene Metalle, die ständig in direktem Kontakt stehen, umgehen den hohen Widerstand des Elektrolyten und erlauben einen größeren Elektronenfluß. Nach außen hin fließt kein elektrischer Strom I.

   Es gilt $I_K = -I_A$

   Das heißt, kathodischer Strom I_K und anodischer Strom I_A, sind gleich groß und entgegengesetzt gerichtet. Im Falle von Mischelektroden, wie sie im Mund vorliegen laufen dabei zwei oder mehrere verschiedene Reaktionen gleichzeitig ab. Die bei der Anodenreaktion erzeugten

Elektronen werden in einer Kathodenreaktion gleich an der Oberfläche umgesetzt, so daß nach außen hin kein meßbarer Strom fließt.

2.3. Geschwindigkeit elektrochemischer Reaktionen

Die Tabelle der Standardpotentiale, die elektrochemische Spannungsreihe gibt allein noch keinen Aufschluß über die Korrosionsanfälligkeit oder -beständigkeit eines Metalles gegenüber einem anderen. Diese Gleichgewichtspotentiale geben nur die Neigung bzw. die Möglichkeit von chemischer Umsetzung eines Metalles in bezug zu anderen Metallen an. Sie sagen aber nichts über die Geschwindigkeit der jeweiligen Reaktion aus.

Es gibt eine Reihe von Metallen, wie Aluminium und Zink, die recht unbeständig hinsichtlich ihrer Gleichgewichtspotentiale sein müßten, dennoch oft langsamer korrodieren als Metalle mit relativ positiveren Potentialen wie z.B. unlegierter Stahl.
Wenn für die anodischen und kathodischen Teilreaktionen kein Gleichgewicht herrscht, fließt ein Strom von oder zur jeweiligen Elektrode, weil dann die Teilströme nicht mehr äquivalent sind: $I = I_A + I_K$

Der äußere Elektronenstrom, der jetzt fließt, bedeutet, daß ein chemischer Umsatz an den Elektroden stattfindet. Gemäß dem Faradayschen Gesetz ist der Strom der Reaktionsgeschwindigkeit proportional: $\frac{\Delta m}{\Delta t} = e.I$,

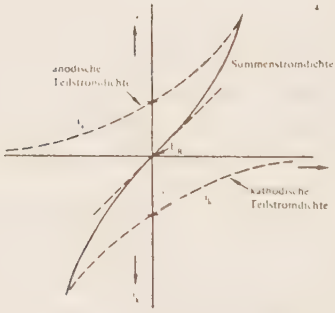
wobei Δm = Masse des abgeschiedenen oder aufgelösten Stoffes während der Zeit Δt; I = Strom; e = elektrochem. Äquivalent.

Die Korrosionsgeschwindigkeit eines Metalles kann demnach über den äquivalenten Strom I ausgedrückt werden. Im allgemeinen ist es zweckmäßiger, die Stromdichte zu benützen, d.h. den Strom bezogen auf die geometrische Elektrodenoberfläche A: $i = I/A$

Die Größe ist direkt der Abtragungsrate proportional. Die Abweichung des Potentials vom Gleichgewichtspotential, wenn kein Gleichgewicht vorliegt, nennt man Überspannung bzw. bei der Mischelektrode Polarisation.

Die Beziehung zwischen Stromdichte und Überspannung bzw. Polarisation kann graphisch dargestellt werden und heißt Stromdichte-Spannungskurve oder einfach Polarisationskurve (Abb.1).

Abb.1



Stromdichte-Spannungs-Kurven für eine Einfachelektrode mit Durchtrittsüberspannung (13)

2.4. Passivität und Polarisation

Eine Anodenreaktion läuft als Metallauflösung ab. Dabei ist es auch möglich, daß durch die anodische Auflösung unlösliche feste Verbindungen entstehen. Wenn das Reaktionsprodukt als undurchlässige, festhaftende Schicht auf der Metalloberfläche entsteht, spricht man von Passivität. Im Falle einer Passivierung ändert sich die anodische Polarisationskurve völlig. In Abb.2 ist eine solche Kurve schematisch dargestellt.

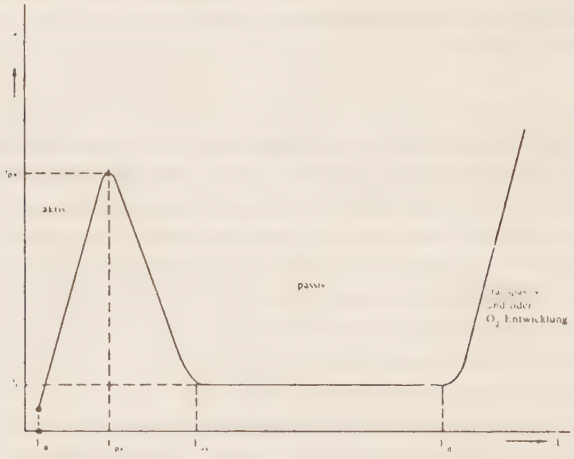
Bei Potentialen in der Nähe des Ruhe- und Gleichgewichtspotentials E_R löst sich das Metall in Form von Ionen. Wenn das Potential erhöht wird, erreicht die Stromdichte schließlich ein Maximum, die kritische Passivierungsstromdichte ipas bei entsprechendem Passivierungspotential Epas. Wenn dieses Potential überschritten wird, fällt die Stromdichte plötzlich bis auf einen sehr geringen Wert ab: der Stromdichte im Passivzustand ip. Die Höhe einer solchen Auflösungsstromdichte ipas beträgt z.B. bei Eisen in neutraler, wässriger Lösung maximal etwa $10^{-3}A \cdot cm^{-2}$ bei einem Potential von etwa +0,1 Volt. Die Stromdichte im Passivzustand beträgt demgegenüber ungefähr $10^{-8}A \cdot cm^{-2}$.

Oberhalb des Passivierungspotentiales ist das Metall dann mit einem meist unsichtbaren Sperrfilm von nur wenigen Atomlagen des Reaktionsproduktes bedeckt. Meist sind dies Hydroxide oder Oxide des Metalles (13).

Bei wesentlich höheren Potentialen steigt meist die Stromdichte plötzlich wieder an, wie dies in Abb.2 für E_d dargestellt wird. Dieses Durchbruchspotential stellt den Übergang vom passiven in den transpassiven Bereich dar und begrenzt somit den Passivbereich in positiver Richtung.

Der transpassive Zustand ist auf den Beginn einer zweiten anodischen Reaktion zurückzuführen. Der Stromanstieg muß nicht auf Metallauflösung, er kann auch auf Sauerstoffentwicklung zurückzuführen sein.

Abb. 2



Schematische Stromdichte-Potentialkurve eines passivierbaren Metalls bei anodischer Polarisation

Abb. 2 13

2.5. Korrosionsarten

Die Korrosionsschäden treten in vielfältigen Erscheinungsformen auf. Grundsätzlich kann man unterscheiden zwischen gleichmäßiger Flächenkorrosion und ungleichmäßiger, lokalisierter Korrosion.

Wesentlich gefährlicher als die Flächenkorrosion sind die verschiedenen Formen von lokalisierter Korrosion, wie z.B. Lochkorrosion, Spalt- und Berührungskorrosion, selektive und interkristalline Korrosion. Durch diese Korrosionsarten werden gewöhnlich zeitlich unerwartete und örtlich begrenzte Schäden hervorgerufen, die teilweise nicht nur rein elektrochemischer Natur sind.

Bei Lochkorrosion können die Ursachen der Lochbildung verschieden sein: mechanische Oberflächenstörungen, Heterogenitäten, Strukturfehler, Verunreinigungen oder Ablagerungen oder auch örtlich verschiedene Elektrolytzusammensetzungen.
Wenn an einer Stelle der Passivfilm durchbrochen ist, liegt ein Aktiv-Passiv-Element vor, das eine sehr hohe Potentialdifferenz von etwa 0,5 - 1 Volt zwischen der relativ kleinen aktiven Anodenfläche und der restlichen, weiterhin passiven Kathodenfläche hat.
Es hängt von den örtlichen Gegebenheiten ab, ob und mit welcher Geschwindigkeit sich der Aktivbereich wieder repositiviert.

Auch örtliche Konzentrationsunterschiede des korrosiven Agens bewirken eine Potentialdifferenz und bilden damit ein Korrosionselement aus. Eine besondere Rolle spielt in dieser Hinsicht der unterschiedliche Sauerstoffzutritt, der zur Ausbildung eines sog. Belüftungselementes führt.

Diese Bedingung ist besonders in engen Spaltflächen oder unter Ablagerungen erfüllt. Das Belüftungselement ist daher ein Sonderfall der Spaltkorrosion. Bei Verarmung an Sauerstoff ändert sich die Elektrolytzusammensetzung.

Bei Anwesenheit von z.B. Chloridionen im Elektrolyten werden diese im Spaltbereich angereichert. Außerdem tritt Hydrolyse der Metallionen auf und dies führt zu pH-Erniedrigung. Darüber hinaus wird durch die Sauerstoffverarmung im Spalt die Repassivierung erschwert.

Bei einigen Werkstoffen, wie z.B. beim Amalgam, kann es zur selektiven Auflösung einzelner Gefügebestandteile aus einer mehrphasigen Legierung kommen, dabei bleibt häufig die edlere Phase als poröses Gerüst zurück.

2.6. DIN-Normen 50900 (7)

Eine genaue Beschreibung der gültigen Korrosionsbegriffe enthalten die DIN-Normen 50900. Die wichtigsten sind die folgenden:

Arten der Korrosion:

1. Gleichmäßige Flächenkorrosion

   Korrosion mit nahezu gleichem Abtrag auf der gesamten Oberfläche

2. Muldenkorrosion

   Korrosion mit örtlich unterschiedlichem Abtrag. Die Ursache für Muldenkorrosion ist das Vorliegen von Korrosionselementen

3. Lochkorrosion

   Korrosion, die nur an kleinen Oberflächenbereichen ab-

läuft und Lochfraß erzeugt. Ursache ist das Vorliegen von Korrosionselementen.

4. Spaltkorrosion

Örtlich verstärkte Korrosion in Spalten, sie ist auf Korrosionselemente zurückzuführen, die durch Konzentrationsunterschiede im korrosiven Mittel verursacht werden.

5. Kontaktkorrosion

Korrosion eines metallischen Bereiches, die auf ein Korrosionselement, bestehend aus einer Paarung Metall/Metall oder Metall/elektronenleitender Festkörper zurückzuführen ist. Hierbei ist der Korrosion erleidende metallische Bereich die Anode des Korrosionselementes.

6. Korrosion durch unterschiedliche Belüftung

Örtliche Korrosion durch Ausbildung eines Korrosionselementes bei unterschiedlicher Belüftung, wobei die weniger belüfteten Bereiche mit erhöhter Geschwindigkeit abgetragen werden. Zu dieser Korrosionsart kann auch die Spaltkorrosion gezählt werden.

7. Korrosion unter Ablagerungen (Berührungskorrosion)

Örtliche Korrosion bei Berührung mit einem Fremdkörper. Die Korrosionsart kann hierbei entweder eine Spaltkorrosion (Berührung mit einem elektrisch nicht leitenden Festkörper), oder Kontaktkorrosion (Berührung mit einem elektronenleitenden Festkörper) oder eine Korrosion mit unterschiedlicher Belüftung sein.

8. Selektive Korrosion

Korrosionsart, bei der bestimmte Gefügebestandteile, korngrenzennahe Bereiche oder Legierungsbestandteile

bevorzugt gelöst werden.

a) Interkristalline Korrosion

Selektive Korrosion, bei der korngrenzennahe Bereiche angegriffen werden.

b) Transkristalline oder intrakristalline Korrosion

Selektive Korrosion, die annähernd parallel zur Verformungsrichtung durch das Innere der Körper verläuft.

Korrosionsprodukte

Feste, flüssige oder gasförmige Reaktionsprodukte, die als Folge der Korrosion eines metallischen Werkstoffes entstehen.

Reaktionsschichten

1. Deckschicht

Durch Korrosion gebildete Schicht aus festen Reaktionsprodukten, die die Oberfläche mehr oder weniger gleichmäßig bedeckt. Hierdurch kann die Korrosion verlangsamt werden. Bei ungleichmäßiger Deckschichtausbildung könne Korrosionselemente gebildet werden. Eine Deckschicht is nur dann eine Schutzschicht, wenn sie gleichmäßig ausgebildet ist und die Korrosion wesentlich verlangsamt. Hierbei kann der Stoffumsatz nach einer Anlaufperiode auch zeitlich konstant sein.

2. Passivschicht

Lichtmikroskopisch häufig nicht nachweisbare Schutzschicht, die im passiven Zustand des Metalles vorliegt.

Elektrochemische Korrosion

Korrosion, bei der elektrochemische Vorgänge stattfinden. Sie laufen ausschließlich in Gegenwart eines Elektrolyten ab. Hierbei muß die Korrosion nicht unmittelbar durch einen elektrolytischen Metallabtrag bewirkt werden, sie kann auch durch Reaktion mit einem elektrochemisch erzeugten Zwischenprodukt erfolgen (z.B. atomarer Wasserstoff). Kennzeichnend für die elektrochemische Korrosion ist eine Abhängigkeit der Korrosionsvorgänge vom Elektrodenpotential.

a) Elektrolytische Korrosion

Elektrochemische Korrosion, die einen anodischen Metallabtrag bewirkt.

b) Aktive Korrosion

Elektrolytischer Metallabtrag in aktivem Zustand der Werkstoffoberfläche (Abb.3) ohne besondere Reaktionshemmung.

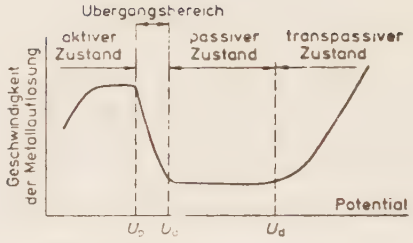
c) Passive Korrosion, Passivität

Geringfügiger elektrolytischer Metallabtrag in passivem Zustand der Werkstoffoberfläche (Abb.3) bei Wirkung einer besonderen Reaktionshemmung durch schützende Passivschichten.

d) Transpassive Korrosion

Elektrolytischer Metallabtrag durch starke Oxidationsmittel und/oder anodische Polarisation im transpassiven Zustand der Werkstoffoberfläche (Abb.3).

Abb. 3



U_p = Passivierungspotential
U_a = Aktivierungspotential
U_d = Durchbruchspotential

Abb. 3 (aus 7) Potentialbereiche für den aktiven, passiven und transpassiven Zustand eines passivierbaren Metalls (schematisch)

Elektrodenreaktionen

Elektrolytische Reaktion an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt unter Durchtritt von Elektronen und/oder Ionen durch die Phasengrenze.

Metall-Ionen-Metall-Reaktion

Elektrodenreaktion unter Durchtritt von Metallionen durch die Phasengrenze. Diese Reaktion bedingt bei der elektrolytischen Korrosion unter Metallabtrag den anodischen Teilstrom.

Elektrode

Elektronenleitender Werkstoff in einem Elektrolyten. Das System Elektrode/Elektrolyt ist eine Halbzelle.

Bezugselektrode

Halbzelle, die sich durch ein zeitlich konstantes Potential auszeichnet. Bei Potentialmessungen werden die Messwerte auf die Bezugselektrode bezogen und können bei Kenntnis des Bezugspotentiales auf die Standardwasserstoffelektrode umgerechnet werden. Bei Potentialwerten ist stets die Bezugselektrode angegeben.

Mischelektrode

Elektrode, an der mehr als eine Elektrodenreaktion abläuft.

a) Homogene Mischelektrode

Mischelektrode, an der die Teilstromdichten auf der gesamten Elektrodenoberfläche gleich sind.

b) Heterogene Mischelektrode

Mischelektrode, an der die Teilstromdichten auf der gesamten Elektrodenoberfläche nicht gleich sind.

Galvanisches Element

Anode und Kathode, die metallen- und elektrolytisch-leitend verbunden sind. Ein solches System ist eine heterogene Mischelektrode mit örtlich unterschiedlichen Summenstromdichten.

Korrosionselement

Galvanisches Element mit örtlich unterschiedlichen Teilstromdichten für den Metallabtrag. Anoden und Kathoden des Korrosionselementes können gebildet werden:

a) werkstoffseitig bedingt durch unterschiedliche Metalle (Kontaktkorrosion) oder durch Werkstoffinhomogenitäten (selektive Korrosion, Lochkorrosion);

b) elektrolytseitig bedingt durch unterschiedliche Konzentration bestimmter Stoffe, die den Metallabtrag beeinflußen;

c) durch unterschiedliche Bedingungen, die sowohl werkstoff- als auch elektrolytseitig wirksam sind (z.B. Temperatur).

Kontaktelement

Korrosionselement, dessen Anoden und Kathoden aus unterschiedlichen Metallen und/oder elektronenleitenden Festkörpern bestehen.

Konzentrationselement

Korrosionselement, dessen anodische und kathodische Bereiche durch unterschiedliche Konzentration bestimmter, den Metallabtrag beeinflussender Stoffe im Elektrolyten gebildet werden.
z.B. Belüftungselement (Evans-Element)
Konzentrationselement, dessen anodische und kathodische Bereiche durch unterschiedliche Belüftung gebildet werden.

Lokalelement

Korrosionselement mit sehr kleinen zusammenhängenden Anoden- und Kathodenflächen.

Elektrodenpotential

Elektrisches Potential eines Metalles oder eines elektronenleitenden Festkörpers in einem Elektrolyten.
Das Elektrodenpotential kann nur als eine Spannung gegen eine Bezugselektrode gemessen werden.

a) Korrosionspotential

Elektrodenpotential eines Metalles unter den jeweiligen Korrosionsbedingungen, sowohl ohne als auch mit Polarisation durch elektrische Ströme.

b) Mischpotential

Korrosionspotential einer homogenen oder heterogenen Mischelektrode. Heterogene Mischelektroden haben auf ihrer Oberfläche unterschiedliche Mischpotentiale.
Bei sehr kleinen Anoden- und/oder Kathodenflächen und in Elektrolyten mit hoher Leitfähigkeit ist nur ein Mittelwert der Mischpotentiale messbar.

Ruhepotential

Freies Korrosionspotential einer homogenen Mischelektrode (Abb.4 U_A).

Anodenpotential

Korrosionspotential eines anodischen Bereiches einer heterogenen Mischelektrode (siehe U_A Abb.4).

Kathodenpotential

Korrosionspotential eines kathodischen Bereiches einer heterogenen Mischelektrode (siehe U_K Abb.4).

Abb.4

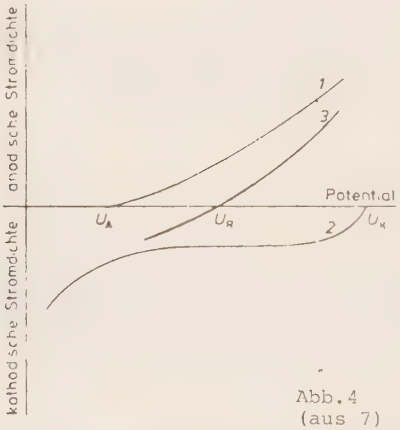


Abb.4
(aus 7)

1 Teilstromdichte-Potential-Kurve für die anodische Teilreaktion mit dem Gleichgewichtspotential U_A
2 Teilstromdichte-Potential-Kurve für die kathodische Teilreaktion mit dem Gleichgewichtspotential U_K
3 Summenstromdichte-Potential-Kurve mit dem Ruhepotential U_R
Summenstromdichte- und Teilstromdichte-Potentialkurven einer homogenen Mischelektrode (schematisch)

Bezugspotential

Potential einer Bezugselektrode bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode.

Kritisches Potential

Elektrodenpotential, bei dem sich nach Über- oder Unterschreiten das Korrosionsverhalten ändert. Diese Potentiale sind keine scharfen Messpunkte, sondern mehr oder weniger breite Bereiche.

Polarisationsspannung oder Polarisation

Abweichung vom freien Korrosionspotential

Stromdichte

Auf die geometrische Flächeneinheit bezogener Strom. Die geometrische Fläche unterscheidet sich von der wahren Elektrodenoberfläche durch ihre Rauheit.

Teilstrom, anodischer oder kathodischer

Der aus der Geschwindigkeit einer Elektrodenreaktion mit Hilfe des elektrochemischen Äquivalentes errechnete Strom.

Korrosionsstrom

Anodischer Teilstrom der Metall-Metallionen-Reaktion (Metallabtrag).

Summenstrom/Polarisationsstrom

Summe der anodischen und kathodischen Teilströme bei gegebenem Elektrodenpotential. Bei homogenen Mischelektroden ist der Summenstrom der im äußeren Stromkreis meßbare Gleichstrom.

3. Zusammensetzung der verschiedenen Amalgame

Das dentale Amalgam, dessen genaue Zusammensetzung innerhalb gewisser Grenzen in verschiedenen Normen festgehalten ist, besitzt einen vielphasigen Aufbau, der die Entstehung von Lokalelementen bevorzugt und der sich daher in verringerter Korrosionsbeständigkeit bemerkbar macht. Im Wesentlichen sind zwei verschiedene Amalgame zu unterscheiden.

3.1. Konventionelles Silberamalgam

Die konventionelle Legierung, deren Feilung in ihren Hauptbestandteilen aus Silber und Zinn besteht, wird im Verhältnis von etwa 1:1 mit Quecksilber vermischt.

Zusammensetzung der konventionellen Feilung entsprechend der ISO-Norm Nr. 1559

Ag (mindestens 65%)
Sn (höchstens 29%)
Cu (höchstens 6%)
Zn (höchstens 2%)
Hg (höchstens 3%)

Durch das Vermischen entstehen zwei neue Kristallphasen nach der Gleichung:

$$Ag_3Sn + Hg \longrightarrow Ag_2Hg_3 + Sn_{7-8}Hg + Ag_3Sn$$

bzw. Ag_3Hg_4

y-Phase y_1-Phase y_2-Phase nicht verbrauchtes y

Die Gamma-1- und die Gamma-2-Phase bilden sich etwa gleichzeitig und bilden Kristalle in den Zwischenräumen zwischen den einzelnen Rest-Pulverteilchen (Gamma-Phase). Der Aufbau eines solchen Amalgames ähnelt dem eines Composite. Die nicht reagierten Pulverteilchen sind der Füllstoff und die neuen Phasen Gamma-1 und Gamma-2 sind die Matrix, die die Pulverteilchen zusammenhält.
Dabei ist der Anteil an Gamma-2-Phase wesentlich geringer als der Anteil von Gamma-1-Phase. Gamma-2 ist aber der mechanisch weichste und der am meisten korrosionsanfällige Anteil des Amalgams.

3.2. Hochkupferhaltiges Amalgam

Das im Jahre 1963 von Innes und Youdelis entwickelte hochkupferhaltige Amalgam erhärtet etwas anders. Das Zinn reagiert nicht mehr mit Quecksilber zur Gamma-2-Phase, sondern es legiert sich mit den Kupferanteilen nach:

$$Ag_3Sn + (Ag/Cu) + Hg \longrightarrow Ag_3Sn + (Ag/Cu) + Ag_3Hg + Cu_6Sn_5$$

$$\gamma \qquad \alpha_1/\alpha_2 \qquad\qquad \gamma \qquad \alpha_1/\alpha_2 \quad \gamma_1$$

Die im englischen Sprachgebrauch als "high-copper--amalgam" oder als "non Gamma-2-Amalgam" bezeichneten neuen Legierungen kommen in zwei Ausführungen auf den Markt.

Das eine Legierungspulver besteht aus einem Pulvergemisch: etwa 2/3 konventionelles Pulver und 1/3 Silber--Kupfer-Eutetikum (mit 28% Cu), so daß das Pulver insgesamt etwa 13% Cu enthält (z.B. Dispersalloy, Luxalley).

Diese Zusammensetzung entspricht der DIN-Norm 13904, die für hochkupferhaltige Amalgame bis höchstens 15% Gesamtkupfergehalt vorschreibt.

Bei anderen Legierungen ist der Cu-Gehalt der Legierungskomponenten auf Kosten anderer Legierungsbestandteile um 15 bis 30% erhöht worden. Sie bestehen also aus einem einheitlichen Pulver (z.B. Tytin, Sybralloy, Aristalloy CR). Diese Feilung entspricht der ADA-Spezifikation Nr.1, die lediglich vorsieht, daß die Legierung mehr Anteil an Silber und Zinn besitzen muß als an anderen Bestandteilen wie z.B. Cu, Zn, Hg.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß das im deutschen Sprachgebrauch meist als Kupferamalgam bezeichnete Füllungsmaterial aus 60-70% Quecksilber und 30-40% Kupfer Cn_6Hg_7 nichts mit diesen relativ neuartigen, hochkupferhaltigen Amalgamen zu tun hat. Dieses Kupferamalgam (Zn_6Hg_7) ist in der BRD wegen seiner umstrittenen Brauchbarkeit mittlerweile nicht mehr im Handel.

4. Meßtechniken chemischer und elektrochemischer Korrosionsuntersuchungen

Um die Korrosion an Dentallegierungen zu untersuchen, verwendet man im wesentlichen drei Arten von Tests, die von Autor zu Autor in einigen Punkten verändert wurden.

Es handelt sich dabei um:

1. Reine Potentialmessungen
2. Messungen der Korrosionskinetik
   a) mit einem Galvanostaten (dabei wird das Korrosionsverhalten bei Potentialänderungen untersucht)
   b) mit einem Potentiostaten (untersucht wird dabei die Stromänderung bei konstantem Potential)
3. Messungen von Korrosionsveränderungen nach Eintauchen in chemische Lösungen.

Bei den beiden ersten Testmethoden handelt es sich um elektrochemische, in Punkt drei um chemische Methoden. Bei chemischen Korrosionsuntersuchungen nach DIN 50905 werden in der Regel Proben bestimmter Maße und vorgegebener Oberflächenbeschaffenheit einem korrosiven Mittel unter definierten Bedingungen ausgesetzt. Das Korrosionsverhalten wird aus Massenverlusten und/oder anderen meßbaren Veränderungen ermittelt.

Bei elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen werden zusätzlich elektrochemische Kenndaten gemessen und/oder vorgegeben. Die Ziele der elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen sind vornehmlich:

a) Die Untersuchung der Potentialabhängigkeit von Korrosionsreaktionen unter elektrochemisch definierten Bedingungen.

b) Die Ermittlung von Art und Geschwindigkeit der Korrosion und ihrer Teilreaktionen in Abhängigkeit von elektrochemischen Größen.

c) Die Aufklärung von Reaktionsmechanismen der elektrochemischen Korrosion.

d) Ermittlung von elektrochemischen Größen, insbesondere der Elektrodenpotentiale, in praktischen Systemen zur Feststellung, ob eine Gefährdung durch Korrosion oder ob ein elektrochemischer Schutz vorliegt.

Die Methoden zur Durchführung der hierfür notwendigen elektrochemischen Messungen sind in der DIN-Norm 50918 beschrieben. Darin wird auch darauf hingewiesen, daß die durch elektrochemische Reaktionen bedingte Veränderung der Ionenkonzentration vor den Elektroden beachtet werden muß. Ist sie für die Messung unerwünscht, muß für eine ausreichende Elektrolytbewegung, z.B. durch Rühren, gesorgt werden.

4.1. Potentialmessungen

Das Elektrodenpotential wird gegen eine Bezugselektrode mit einem Voltmeter von hohem Widerstand gemessen. An homogenen Mischelektroden ohne äußeren Stromfluß ist die Anordnung der Bezugselektrode zur Meßelektrode ohne Einfluß auf das Meßergebnis (Abb.5).

Bei heterogenen Mischelektroden ist zur Erfassung der Potentiale örtlicher Oberflächenbereiche eine Kapillare (Haber-Luggin-Kapillare) erforderlich (Abb.6). Die Bezugselektrode ist auch bei stromdurchflossenen Elektroden mit einer Kapillare zu versehen, die möglichst dicht an die

Probenoberfläche heranreichen soll, ohne diese elektrisch abzuschirmen. Hierdurch wird ein Ohm`scher Spannungsabfall im Elektrolyten, der die Messung verfälschen würde, kleingehalten oder nahezu vermieden (7).

Abb.5

Abb.6

M Meßelektrode
B Bezugselektrode
HL Haber Luggin-Kapillare
V Spannungsmesser
MV Meßverstärker

Abb.5:
Potentialmessung an homogenen Mischelektroden ohne äußeren Stromfluß (aus 7)

Abb.6:
Potentialmessung an heterogenen Mischelektroden (aus 7)

Potentialmessungen erfordern nach Maschinsky (21) Meßgeräte, die während der Messung stromlos arbeiten, d.h. das zu messende Potential nicht verändern. Dazu gehören im wesentlichen ein Spannungsmeßgerät und geeignete Meßelektroden.

Bei Messungen der Korrosionskinetik macht man sich nach Maschinsky bei meist beliebig eingebautem Widerstand das Faraday`sche Gesetz und Ohm`sche Gesetz zur Grundlage (U = R I), in dem man entweder den Korrosionsstrom konstant hält und die Potentialveränderungen nach der Zeit mißt, oder man hält die Potentiale konstant und mißt die Veränderung des Stromes, bzw. die Stromdichte. Die Tests laufen dabei meist als dynamische Versuche ab, bzw. als Umschaltversuche, bei denen die bestimmten Grössen wie Strom oder Potential in Zeitabständen linear verändert werden.

4.1.1. Messungen des freien Korrosionspotentials von Amalgamen gegen eine Normalwasserstoff-Elektrode

Potentialmessungen in vitro stellten Müller, Greener und Crimmins an konventionellen Amalgamen an (23). Die Amalgame enthielten Feilung aus Silber-Zinn, Silber-Zinn-Zink, Silber-Zinn-Kupfer und Silber-Zinn-Zink-Kupfer mit verschiedenen Quecksilberanteilen (Hg: Feilung 2:1, 7:5 und 4:5) trituriert.

Die Triturationszeit war 15 bzw. 120 sec. Die Kondensation dauerte etwa 3 1/2 Minuten, die Messung begann nach 4 Minuten.

Die Amalgamproben hatten eine Größe von 2 mm Durchmesser und 4 mm Höhe, gestopft in eine Vertiefung je eines kleinen Kunststoffsockels, elektronisch mit einem Elektrodenstab verbunden, der von einer Teflondichtung und einer Glasröhre umgeben vom Elektrolyten abgeschirmt war.

Die Testelektrode war durch eine Haber-Lugging-Kapilla
mit einer Kalomelbezugselektrode verbunden. Das freie
Korrosionspotential wurde im äußeren Kreislauf mittels
eines Potentiometers mit einem dc-Elektrometer als
Nullinstrument gemessen.

Die Versuchstemperatur von 37° wurde durch Warmluftzir
kulation um die elektrochemische Zelle erreicht.
Als Elektrolyt wurden Aqua dest., eine normale NaCl-
-Lösung, sowie Acetatpuffer und Citratlösung benutzt
(900 ml) mit pH-Werten von 3, 7, 10.

Durch die Verwendung der verschiedenen Variablen
(pH, Triturationszeit, Quecksilberanteile, Zusammen-
setzung der Legierungen) erhalten Müller, Greener und
Crimmins Aufschlüsse über deren Einfluß auf das elektr
chemische Verhalten der untersuchten Amalgame. Die Be-
wertung des Korrosionsverhaltens erfolgt dabei aufgrun
der Untersuchung des freien Korrosionspotentials gemes
sen als Funktion der Zeit.
Die Autoren geben ihrer Methode gegenüber der potentio
statischen- bzw. galvanostatischen Polarisationstechni
den Vorzug und verweisen darauf, daß

a) Amalgam als relativ edle Legierung wahrscheinlich
keine großen und langanhaltenden Korrosionsströme
im lebenden Organismus erzeugt;

b) ihre Technik der Potentialmessung der Existenz von
Lokalelementen aufgrund metallurgischer und kompo-
sitioneller Inhomogenität in den Amalgamen entspric

c) sowie dem elektronischen Aufbau der Korrosionszelle
Rechnung trägt (großer Widerstand der äußeren Stron
bahn durch den Körper, verglichen mit dem kurzen
Weg zwischen den Mikroelektroden als inneren Stromk

Die Ergebnisse interpretieren die Autoren (23) so, daß eine Zunahme des Quecksilbergehaltes, vermutlich durch vermehrte Bildung von Gamma-2, eine Verstärkung des anodischen Potentials bewirkt.

Weitere Ergebnisse waren: für AgSn (Hg: Leg. = 7:5) in neutralem Acetat folgte auf ein anodisches Potential von 280 mV ein Minimum von 50 mV nach einer Stunde, danach Rückkehr des Potentials auf einen Dauerwert um 400 mV (Abb.8, Kurve A). Für AgSn (Hg: Leg. = 2:1) in neutralem Acetat ergab sich anodischeres Potential und Abnahme der Umkehrrate vom Minimumwert.

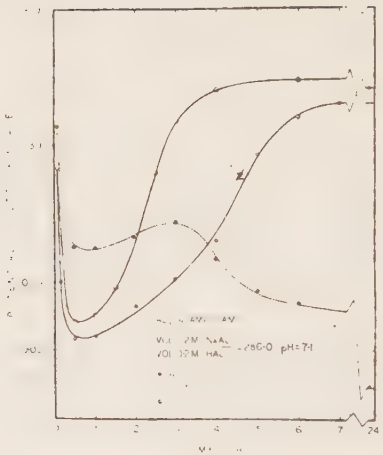
Zugaben von Cu oder Zn vermindern, so die Autoren, die anodische Polarisation bei einem höheren anodischen Potential.

Zunahme der Triturationszeit und des Druckes bewirken kleine Zunahmen des Anfangspotentials mit Abnahme der anodischen Polarisation.

Zunahme des Alters des Amalgames senkten das Anfangspotential und das spätere Polarisationsplateau.

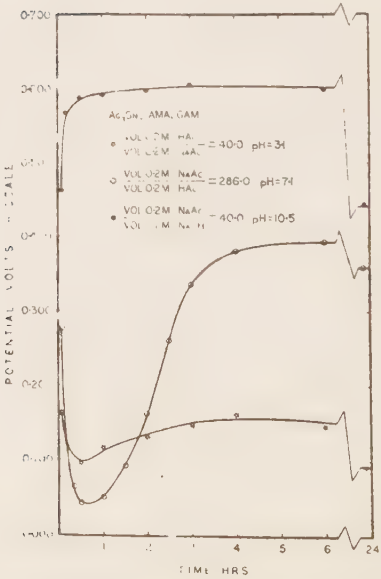
Den Einfluß des Elektrolyt-pH zeigt Abb. 8.
Abb.7 zeigt die Ergebnisse für verschiedene Zusammensetzungen von Hg : Legierung.

Abb. 7
(23)



Potential-time behavior of Ag_3Sn amalgam vs. mercury-alloy ratio.

Abb. 8
(23)



Kurve A

Potential-time behavior of Ag_3Sn amalgam in acetic acid–sodium acetate solutions.

4.1.2. Messungen von Korrosionspotentialen im Mund des Patienten

Maschinsky (23), der mit seinem in-vivo-Test 1970 nicht die Korrosion selbst, sondern ihre treibende Kraft, die Potentiale in der Mundhöhle an verschiedenen Metallen untersuchte, wollte eventuelle Schlüsse von ihrer Größe auf Beeinträchtigungen der Gesundheit oder des Wohlbefindens von Patienten ziehen. Das heißt, es wurde untersucht, ob die Ursache von Schädigungen am Patienten in der Existenz hoher Potentiale zu suchen sein kann.
Er stellte dabei drei Grundvoraussetzungen auf:

1. Stromlose Messung
2. Auswahl von Elektroden, die das Messergebnis nicht verfälschen
3. Vergleich genügend großer Versuchsgruppen (Versuchsgruppe, Kontrollgruppe)

Zur Messung verwendet Maschinsky ein Röhrenvoltmeter mit einer Ablesegenauigkeit von $\pm$ 1 mV.
Als Elektroden benutzt er Platinspitzen, in Glas eingeschmolzen, ebenso wie der ableitende Kupferdraht.
Die Bezugselektrode ist eine Silber/Silber-Chlorid-Elektrode, die ebenso wie die häufig verwendete Kalomelelektrode potentialunabhängig ist, und eine 5%-ige NaCl-Lösung enthält. Diese Konstruktion eignet sich nach Maschinsky deshalb besonders zum Anlegen in der Mundhöhle.

Um die gewonnenen Werte mit den Messungen mit der Kalomelelektrode vergleichen zu können, so meint der Autor, müssten sie um je 20mV vermindert werden.

Gemessen wurde:

1a) entweder das Potential einer Einzelfüllung, abgeleitet mit einer in die Umschlagfalte eingehängten Bezugselektrode, oder

b) durch Ableiten mit jeweils einer Platinelektrode die Potentialdifferenz zwischen zwei Füllungen.

Ein Teil der Messungen wurde nach Trockenlegen des Zahnes mit der zu untersuchenden Füllung durchgeführt. Unter solchen Bedingungen, glaubt Maschinsky aber, werde nicht mehr das Potential gemessen, wie es sonst in der Mundhöhle durch den Elektrolyten Speichel gebildet wird, sondern ein Potential, das die Unterfläche der Füllung mit dem Dentalliquor bildet.
Wie er in seinem Bericht festhält, sind die Unterschiede zwischen den Werten feuchter und trockener Zellen mit durchschnittlich + 5,2% jedoch gering. Bei Wiederholung der Tests insgesamt ergibt sich ein Unterschied zur ersten Messung von $\pm$ 20 mV.

Bei beiden Gruppen, der Versuchsgruppe mit Beschwerden und der beschwerdefreien Kontrollgruppe, liegen die am häufigsten gemessenen Potentiale zwischen -200 und -300 mV. Bei über -500 mV gaben fast alle Patienten Meßempfindungen an. Hohe Werte von -400 und -500 mV gehören zu 7% zu Kranken, zu 20% zu Gesunden.

Die von Amalgamfüllungen abgeleiteten Potentiale sind also bei Patienten mit oder ohne Beschwerden nahezu gleich verteilt. Am Schluß der Untersuchung stellte Maschinsky fest, daß bei einer mittleren Potentialhöhe von 224 mV der Beschwerdegruppe und 210 mV der Kontrollgruppe kein signifikanter Unterschied bestehe.

In Übereinstimmung mit Marxkors sind demnach also aus Messungen von Potentialen allein keine Rückschlüsse auf Beschwerden zu ziehen.

Das Ziel einer Untersuchung von Bergman, Ginstrup und Nilner (3) aus dem Jahr 1977 ist ebenfalls die Frage nach einem Zusammenhang zwischen Beschwerden und den elektrochemischen Vorgängen in der Mundhöhle.

Bergman bringt dabei zwei Referenzelektroden an der Wange des Patienten an, während die Platinspitze der Messelektrode die Metalle im Mund berührt. Ein Verstärker, der als hoher Widerstand für die Elektroden und als geringer Widerstand für den Recorder selbst dient, kann eine genaue Wiedergabe (bis 0,1 mV) der Signale an den Elektroden ohne Ladevorgänge an den Elektroden ermöglichen. Durch die Platin-Messelektrode kann ein kurzzeitiger Strom von 1 mA oder 10 mA ausgesandt werden, der die Potentialveränderungen hervorruft (Polarisation). Über die Hilfselektrode wird die Summe der Potentialänderungen an der Bezugselektrode aufgezeichnet.

Bei den Potentialmessungen ergibt sich, daß vor allem Amalgamfüllungen an verschiedenen Teilen an der Oberfläche verschiedene Potentiale und verschiedene Polarisation besitzen.
Die gleichzeitige Aufzeichnung von Potential und Polarisation der Metallfüllungen erlaubt auch Bergman eine Berechnung des Stromes der zwischen zwei im okklusalen Kontakt sich befindlichen Füllungen auftreten könnte. Wenn angenommen wird, daß die Strom-Spannungs-Beziehung linear verläuft, dann lautet die Gleichung für den Polarisationswiderstand der Legierung nach Bergman einfach:

$$R = \Delta E : I$$

wobei I = der angelegte Polarisationsstrom,
und E = die sich ergebende Potentialänderung ist.

Daher kann das Verhalten des Stromes bei einer okklusalen Berührung zweier Metalle abgeleitet werden, wobei E_1 und E_2 die Potentiale (gemessen in bezug auf die Referenzelektrode) der Metalle mit den Polarisationswiderständen R_1 und R_2 sind.

Der galvanische Strom, der dann fließt, wäre danach:

$$I = \frac{E_1 - E_2}{R_1 - R_2}$$

Beide Gleichungen seien allerdings nur annäherungsweise gültig und man müsse beachten, daß die Beziehung Strom-Spannung für Polarisationen über etwa 10 mV nicht mehr linear verläuft, so Bergman.

Mit dieser Methodik stellt Bergman schließlich anhand der Versuchsgruppe mit Beschwerden (13 Patienten) und der Kontrollgruppe (9 Personen) fest, daß Potentiale und die geschätzten Ströme bei den beiden Gruppen etwa gleich groß vorhanden sind, also kein eindeutiges Unterscheidungsmerkmal darstellten. Über die Grösse der gemessenen Potentiale werden keine Angaben gemacht.

4.2. Messungen der Korrosionskinetik

4.2.1. mit einem Potentiostaten

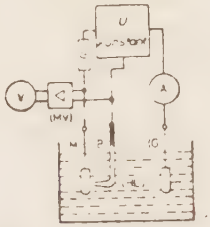
Hauptsächlich in Laborversuchen wurden Tests durchgeführt, die im Gegensatz zu den Versuchen von Bergman und Maschinsky tatsächlich den Korrosionsstrom zu messen versuchen. Die bei diesen Tests angewandte Schaltung ist eine elektrische Polarisationsschaltung. Sie umfaßt alle Schaltelemente einschließlich der Elektrolyten an der Probenoberfläche bis zur Gegenelektrode und alle Geräte, sowie elektrische Bauteile der äußeren Schaltung, wie Stromquelle, Strommeßinstrument, Leitung, Widerstände u.s.w.

Innerhalb einer Polarisationsschaltung wird im allgemeinen der Summenstrom als Polarisationsstrom gemessen. Diese Schaltung läßt sich durch eine I = f (U) - Kennlinie beschreiben. Um den Summenstrom messen zu können, benutzt man einen sogenannten Potentiostaten in der Schaltung. Dieses Gerät ist ein elektronischer Differenzregler, der die Spannung einer Regelstrecke auf einem vorgegebenen Sollwert selbsttätig konstant hält, unabhängig von den an den Elektroden ablaufenden Reaktionen, den Elektrolyt- und Polarisationswiderständen.

Das Untersuchungsverfahren ist entweder ein Umschaltversuch, bei dem das Potential nach einer gewissen Zeit auf einen anderen Wert geschaltet wird, oder ein potentiodynamischer Versuch, bei dem das Potential linear verändert wird. Die in beiden Fällen zu verwendende Schaltung wird in Abb.9, DIN 50918 gezeigt.

Abb. 9

Kennzeichen der Methode
Regelung der Summenspannung: $I \cdot R + U$.



M Meßelektrode
B Bezugselektrode
G Gegenelektrode (siehe Anmerkung zu Bild 2)
HL Haber-Luggin-Kapillare
MV Meßverstärker
V Spannungsmesser
A Strommesser
R Widerstand

Polarisationsschaltung mit einem Potentiostaten und einem beliebigen Innenwiderstand

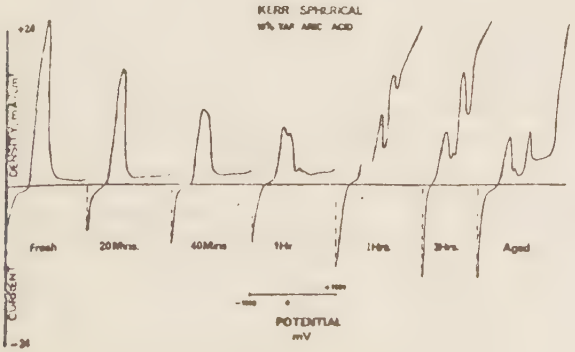
Versuche unter verschärften Korrosionsbedingungen

In den folgenden Versuchen 4.2.1.1. bis 4.2.1.4. stehen für die Autoren die Untersuchung des Korrosionsmechanismus bzw. die Folgen der Korrosion im Vordergrund.
Die Versuchsbedingungen wurden daher unter dem Gesichtspunkt ausgewählt, daß die Korrosionsprozesse möglichst deutlich und in möglichst kurzer Zeit ablaufen. In den Versuchen 2.1.1. und 2.1.2. wurden dazu eine Säure und hohe Potentialbelastungen benutzt, während in den Versuchen 2.1.3. und 2.1.4. wenigsten der pH des Elektrolyten mit einem neutralen Wert von 7 und in 2.1.4. auch die Versuchstemperatur von 37° Cel. mundähnlichen Bedingungen entsprechen.

4.2.1.1. Vergleich des Stromflußes bei beliebig fortgesetzten Potentialen zwischen + 1000 mV und - 1500 mV (SCE) als Indikator für Korrosionsanfälligkeit verschiedener Amalgame in 10%-iger Weinsäure

In einem solchen Korrosionsversuch wollten von Fraunhofer und Staheli (32) über die Messung des Korrosionsstromes Rückschlüsse auf das Bildungsverhältnis und die Wechselwirkung von den sich bildenden Phasen verschiedener Amalgame erhalten. Die direkte Beobachtung und Messung des Stromes, der durch die Elektrode fließt, nennen Staheli und von Fraunhofer auch coulometrische Analyse. Sie basiert auf der unmittelbaren Anwendung der Faraday`schen Gesetze der Elektrolyse und der elektrodischen Reaktionen sowie ihrer Interpretation.
Dabei ist es eine Vorbedingung, daß die Reaktion mit 100%-iger Stromwirkung abläuft, d.h. ohne Nebenreaktionen oder Gasentwicklung. Diese Bedingung halten Staheli und von Fraunhofer bei der potentiostatischen Polarisation der Elektrode für erfüllt.

Abb.10
(32)



Polarization curves for amalgam K in 10 per cent tartaric acid

Abb. 11
(32)

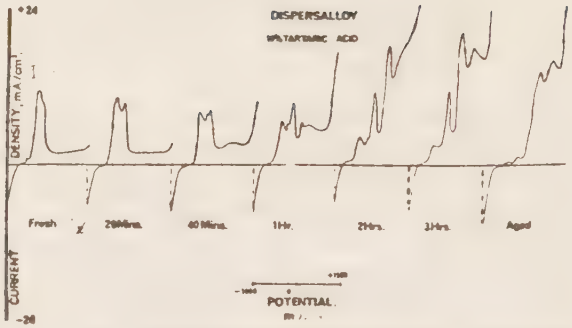


Fig. 5.—Polarization curves for amalgam D in 10 per cent tartaric acid.

Als Proben werden Amalgame in zylindrische Hohlräume von 4 mm Höhe und 10 mm Durchmesser in einen Akrylblock eingebracht und kondensiert. Die verschiedenen im Versuch verwendeten Amalgame, unter anderem das konventionelle Kerr-Spher-a-cap und das hochkupferhaltige Dispersalloy wurden 20 Sekunden lang in einem Mörser trituriert und in die Kavitäten des Akrylblockes kondensiert. Die Oberflächen der kondensierenden Proben wurden mit einem scharfen Instrument geglättet. Alle Proben erhielten einen elektrischen Anschluß. Als Elektrolyt wurden 75 ml einer 10%-igen Weinsäure verwendet, die durch einen Stabmagneten bewegt wurde, um das durch elektrolytische Vorgänge veränderte Milieu um die Proben auszugleichen. Die Experimente wurden durchgeführt mit einem Potentiostaten und einem "linear sweep generator", mit dem das Potential umgeschaltet werden konnte.

Die Strommessungen erfolgten durch IR-Spannungsabfall entlang eines Standardwiderstandes mit einem potentiometrischen Verstärker. Eine schematische Zeichnung der verwendeten elektrochemischen Zelle zeigt Abb.12.

Abb.12

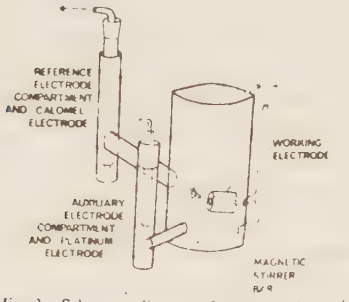


Fig. 1 Schematic diagram of the electrochemical cell.

Elektrochemische Zelle nach
Staheli/von Fraunhofer

Die Arbeitselektrode wurde in die elektrochemische Zelle 1 mm von der Spitze der Haber/Luggin-Kapillare eingebracht. Zur Zelle gehörten weiterhin eine Platin-Hilfselektrode und eine Kalomelelektrode (SCE = standard calomel electrode).

Die frisch hergestellten Proben der vier verschiedenen Legierungen wurden nun anodisch polarisiert von -1000mV bis +1500mV und umgekehrt, also kathodisch. Die Umschaltrate betrug 500mV pro Minute, d.h. nach einer Minute wur-

de auf das um jeweils 500mV höhere Potential geschaltet und die Stromentwicklung registriert. Ein Durchlauf von -1000mV bis +1500mV dauerte also 5 Minuten und wurde 3 Stunden lang durchgeführt. Jedes Experiment wurde einmal wiederholt.

Die Funktion des Stromes in bezug auf das Potential, also das anodische Korrosionsverhalten jeder Probe, wurde sofort, nach 20 Minuten, 40 Minuten, 1 Stunde, 2 Stunden und 3 Stunden nach dem Eintauchen in den Elektrolyten graphisch aufgezeichnet. Der Strom, der bei einem beliebigen Potential fließt, ist nach von Fraunhofer und Staheli gemäß dem Farady`schen Gesetzen direkt dem Ausmaß der Reaktion bei diesem Potential proportional.
Als Ergebnis zeigen sich nach verschieden häufigen Durchläufen ständig veränderte elektrochemische Reaktionen, die jeweils typisch für bestimmte Amalgame zu sein scheinen.

So interpretierten Staheli und von Fraunhofer beispielsweise den sich in einem niedrigeren Stromdichte-Gipfel äußernden Wert für I_{crit} (kritischer Wert der Stromdichte) als Anzeichen dafür, daß sich bei diesem Füllungsmaterial etwas früher eine sog. Passivierung, wahrscheinlich aufgrund von Korrosionsprodukten, einstellt (Abb.10 und Abb.11). Das heißt, beim Dispersalloy wird hier festgestellt, daß auf die aktive Auflösungsphase an der Oberfläche der Probe, angezeigt durch steigende Stromdichte, eine Phase geringerer korrosiver Aktivität folgt, angedeutet durch den abfallenden Strom. Dieser Vorgang wird allgemein als Passivierung bezeichnet.

4.2.1.2. Peaks von Polarisationskurven bei Durchlauf der Potentiale von -1000mV bis +500mV (SCE) als Indikatoren für die Auflösung bestimmter Phasen verschiedener Amalgame in 10%-iger Weinsäure

In einem weiteren, sehrähnlichen Versuch beabsichtigen Staheli und von Fraunhofer die Gamma-2-Phase durch selektive Auflösung beim Amalgam zu entfernen. Dabei wird nach dem Prinzip gearbeitet, daß jede Phase eines Amalgams in einem bestimmten Elektrolyten ein charakteristisches Auflösungspotential besitzt, das von der Existenz der anderen Phasen unabhängig ist. Daher kann den Autoren nach durch die Auswahl eines bestimmten Potentiales eine bestimmte Phase korrodiert werden, wenn ihre Auflösungsrate bei diesem Potential beträchtlich höher liegt als die der anderen Phasen.

Der benützte Elektrolyt ist wiederum 10%-ige Weinsäure. An den erhaltenen typischen Strom-Spannungskurven kann man gut mehrere Maxima erkennen, an denen erhöhte Stromentwicklung den Angriff jeweils einer Phase in den Amalgamen Dispersalloy (Abb.13) und Kerr-Spher-a-cap (Abb.14) kennzeichnen soll.

Abb.13
(33)

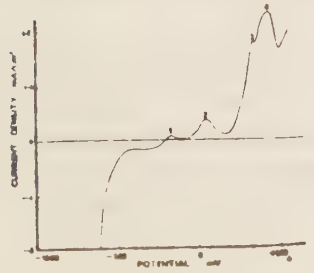


FIG. 4.—E/i polarization curve for Dispersalloy in 10% tartaric acid solution.

Abb.14
(33)

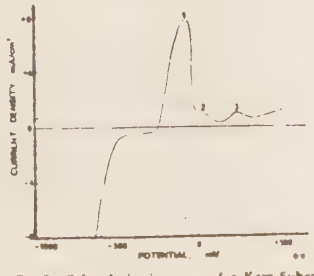


FIG. 5.—E/i polarization curve for Kerr Spher-a cap in 10% tartaric acid solution.

Zusätzlich wurden dann Proben aus Gamma-1- , Gamma-2- , Gamma-1- + Gamma-2-Phase, Kupferamalgame, sowie reinen Metallen (Sg, Sn, Cu und Hg) ebenso getestet, um die sich dabei ergebenden Maxima den Spitzenwerten der getesteten Amalgame zuordnen zu können.

Daraus leiten Staheli und von Fraunhofer ab, daß das erste große Maximum (1 in Abb.13 und 14) bei -70 mV bis -60 mV die Auflösung der Gamma-2-Phase darstellt. Dieser Spitzenwert ist beim Dispersalloy erwartungsgemäß sehr gering. Das zweite Maximum (2) scheint den Angriff auf das Zinn der Gamma-Phase anzuzeigen. Das dritte Maximum (3) beim Dispersalloy dürfe die Korrosion reinen Kupfers sein, während das nächste, bei allen vorhandene Maximum (4 in Abb.13 und 3 in Abb.14) der Auflösung der Gamma--1-Phase zu entsprechen scheint.

4.2.1.3. Untersuchung der Korrosionsprodukte nach Durchlauf einer Polarisationsbreite von -200mV bis 1500mV (SCE) in 2%-iger NaCl-Lösung

Bei einem Versuch von Mueller (24) wird die Testdauer auf einen Monat erhöht, um verschärfte Korrosionsbedingungen zu erhalten, da Mueller mittels potentiodynamischer Polarisation seine Probezylinder aus konventionellem Amalgam auf möglichst viele Korrosionsprodukte hin untersuchen will.

Ausserdem benutz er als Elektrolyt 500 ml 2%-ige NaCl--Lösung, die ihm dem menschlichen Speichel am ähnlichsten erscheint. Die von ihm angewandte Polarisationsbreite von -200mV bis -1500mV erscheint Mueller als ausreichend, da er annimmt, daß "gewöhnlich kein bemerkenswerter Strom-

fluß im Zusammenhang mit galvanischen Elementen in der Mundhöhle bei Werten unter -300mV erfolgt".

Bei -150mV in NaCl-Lösung vermutet Mueller eine Bildung von Sn-O-Cl und einen Passivierungsvorgang. Nach jedem Test untersucht Mueller das klare Filtrat des Elektrolyten, den gefilterten Lösungsniederschlag, den mechanisch entfernten Niederschlag auf dem festsitzenden schwarzen Untergrund der Amalgamfläche, sowie die mechanisch abgelöste schwarze Schicht selbst durch chemisch gravimetrische Messungen.

Die festen Bestandteile unterzieht er einer Mikroanalyse. Die der Korrosion unterlegenen Flächen werden mit dem Rasterelektronenmikroskop und mit "EDS mit einem EDAX Maximum-Computer"(EPIC) untersucht.

Die löslichen Produkte kommen nur in sehr geringen Konzentrationen vor. Unter den unlöslichen Produkten ist das Zinn das einzige Element, das in hohen Konzentrationen vorkommt, meist als SnO, SnO_2, SnOHCl.

Die mikrostrukturellen Änderungen am Amalgam selbst zeigen:

1. eine sehr dünne äußerste Schicht von hauptsächlich SnCl,
2. eine dicke Korrosionsschicht von Ag-Sn-Cl und Hg, sowie
3. eine Amalgamgrundlage, die neben den normalen Phasen vier neue Phasen oder Veränderungen zeigt.
   Dies sind:
   a) ein erneutes Auftreten von Spalten;
   b) eine grau erscheinende AgSnCl-Phase mit oder ohne Kupfer, die an Stellen der Gamma-1-Matrix entsteht;

c) schwarz erscheinende Gebiete mit denselben Bestandteilen wie der grauen Gamma-1-Matrix, die vorwiegend an Stellen früherer Gamma-2-Korrosionsprodukte vorkommen und
d) eine Cu-reiche Phase innerhalb der Gamma-1-Matrix.

In einem anderen Versuch benutzt Mueller einen Elektrolyten folgender Zusammensetzung (23):

0,9 % - NaCl
0,042 % - KCl
0,024 % - CaCl
0,1 % - Dextrose

4.2.1.4. Untersuchung der Auswirkung der Porosität von Amalgamoberflächen anhand von Polarisationskurven

Boyer und Chan (4), die ihre Tests über 7 Tage hinweg durchführten, wählten eine Polarisationsbreite von -750 bis +200mV (SCE), mit Potentialzuwachsraten von 50mV min. Als Elektrolyt dient eine Ringerlösung bei einer Temperatur von 37° Cel.
Um den pH-Wert bei 7 zu halten, leiten sie ein Gemisch aus CO_2 und N_2 ein. Während in den meisten anderen Versuchen die Amalgamprüfkörper vor den Tests einheitlich geschliffen, poliert und gesäubert werden, gingen Boyer und Chan einen anderen Weg. Um die Auswirkungen der Oberflächenbeschaffenheit auf die Korrosionsanfälligkeit zu untersuchen, stellten sie je 5 Proben aus konventionellem Amalgam her:

a) im plastischen Urzustand
b) mit einem Schleifkörper bearbeitet (finiert)
c) poliert
d) geschliffen und poliert

Außerdem geben Boyer und Chan an, ihre Proben etwa 30 Minuten lang bei -750mV (SCE) kathodisch vorbehandelt zu haben, um etwaige Oxidfilme zu entfernen, damit die Aktivität der Prüfkörper nicht reduziert wäre. Beim Ergebnis erscheint zunächst merkwürdig, daß nach den Amalgamoberflächen (a), die polierten mit der zweithöchsten Gamma-2-Stromdichte (c) folgten, und dann erst die finierten (b).
Der Grund dafür erscheint Boyer und Chan die geringe Porosität und die schnellere Passivierung bei finierten Oberflächen, trotz des höheren Gamma-2-Gehaltes an der Oberfläche. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Porosität von Amalgamfüllungen großen Einfluß auf das elektrochemische Verhalten hat. In der graphischen Darstellung (Abb.15) bedeutet nach Boyer und Chan der Stromdichte-Peak bei etwa -280/290mV die Auflösung der y_2-Phase.

Abb.15

Anodic polarization curves of Speralov samples with (□) carved, (○) burnished, or (●) polished surfaces. Each curve is average of data from five samples, 7 days old in Ringer's solution at pH 7 and 37°C

Sarkar, Marshall, Mooser und Greener (31), die ebenfalls in mehreren ähnlichen Versuchen Ringerlösung als Elektrolyten verwenden, gelingt es in einem dieser Tests durch Festhalten des Versuchspotentials für 50 Stunden mittels Potentiostat auf -250mV (SCE= Standard Calomel Elektrode) nahezu die gesamte y_2-Phase aus den Prüfkörpern konventionellen Amalgames in eine S_nCl- und eine S_n-Komponente umzuwandeln. Diese Korrosionsprodukte werden mittels Rasterelektronenmikroskop festgestellt. Sie vermuten daher die anodische Auflösung der y_2-Phase in Ringerlösung (37° Cel.) bei -250mV (SCE).

Versuche unter mundähnlichen Bedingungen

In den folgenden Versuchen steht bei den verschiedenen Autoren die Suche nach Laborversuch-Bedingungen im Vordergrund, die denen der Mundhöhle möglichst genau entsprechen sollen. Nicht mehr auf die Frage nach den Korrosionsprozessen an Amalgamen im allgemeinen, sondern auf die Frage nach den Formen der Korrosion, die in der Mundhöhle eines Patienten auftreten können, soll eine Antwort gefunden werden.
Zu den Versuchen 4.2.1.6. und 4.2.1.7. werden im Kapitel "In-Vivo-Versuch" auch Vergleichstests am Patienten durchgeführt, um direkte Vergleiche zu ermöglichen.

4.2.1.5. Untersuchung der Stromentwicklung an verschiedenen Amalgamen bei festem Potential unter möglichst mundähnlichen Bedingungen als Indikator für Korrosionsfälligkeit

Marek (19) benutzt bei einem Versuch mit Potentiostaten als Elektrolyt 200 ml 1%-ige NaCl-Lösung, die nicht umgerührt wird. Um nebenbei die Auswirkungen von Temperaturunterschieden auf die Ergebnisse zu überprüfen, wurden Testserien mit 30,6 und 42,1° Cel. gemacht. Die Testdauer lag bei 24 Stunden. Marek räumt ein, daß diese Versuchsdauer besser verlängert werden sollte, da sich am Ende der 24 Stunden ein erneuter Anstieg der Strom-Spannungskurve zeigte, dessen Untersuchung möglicherweise von Interesse wäre.
Das Elektrodenpotential wählte Marek nach folgender Überlegung. "Die obere Grenze für das Potential sollte das Redoxpotential des Mundmileus sein, das normalerweise zwischen +100 und +200mV (SCE) liegt". Kontrollmessungen mit 0,0 bis +100mV (SCE) ergaben dann, daß "das freie Korrosionspotential von Gamma-2-Amalgamen weder im Mund noch in einer synthetischen Lösung +50mV (SCE) erreicht".Deshalb legte Marek das Testpotential auf 0,0mV fest. Die in Abb.16 in ihrer Stromentwicklung gegen die Zeit aufgetragenen Amalgame sind:

A = hochkupferhaltiges Amalgam aus einheitlichem Kugelpulver (Tytin^{R})
B = hochkupferhaltiges Amalgam auf einheitlicher Feilung (Aristaloy^{R})
E = hochkupferhaltiges Amalgam aus zweiphasigem Pulver (Dispersalloy^{R})
L = konventionelles Silberamalgam (y_2-Amalgam) (Velvalloy^{R})

Im Falle des y_2-Amalgames L war der erste Strompeak hoch (etwa 10^{-2} A) und relativ früh erreicht, während die Stromentwicklung im weiteren Verlauf der Stunden zwar langsam abnahm, aber dabei in recht beachtlichen Größenordnungen blieb (etwa 10^{-4}A).

Das hochkupferhaltige, y_2-freie Amalgam A erreichte dagegen den um eine Grössenordnung niedriger liegenden Strompeak relativ spät und lief dann auf sehr niedrige Folgewerte zu.

Ziel seines Versuches war es, einen Korrosionsindex zu erstellen, der es ermöglicht über die gemessenen Stromraten, die proportional dem ionisierten Metall während des Versuches sind, Ergebnisse zu erhalten, die einen Vergleich für Amalgame im Hinblick auf ihre Korrosionsanfälligkeit erlauben.

Für die Testdauer h lautet die Gleichung für den Index:

$$C_h = C'_h \cdot \frac{32}{D/L}$$

wobei C'_h = die gesammte gemessene Elektrizität in coulomb,
D = Durchmesser der Probe in mm,
L = Länge der Probe in mm
und C_h = Korrosionsindex.

Marek erstellt für die getesteten Amalgame, deren Strom-Zeitkurven Abb.16 zeigt, auch relative Werte, d.h. er vergleicht die verschiedenen Proben in ihrem elektrochemischen Verhalten im Versuch bezüglich eines bestimmten Amalgames (A) nach:

$$\frac{C_h}{C_{h\,(A)}}$$ (siehe Abb.17)

Abb. 16

(19)

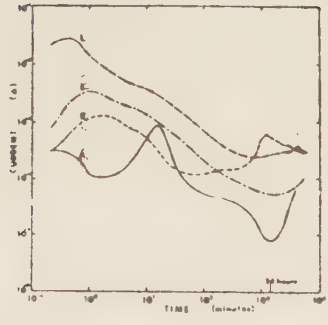


Fig. 4 – Corrosion current as a function of time in controlled potential coulometry of various dental amalgams tested in 1% NaCl at 0.0 V (SCE).

Abb. 17

CORROSION INDEX C_h AS A FUNCTION OF TEST DURATION

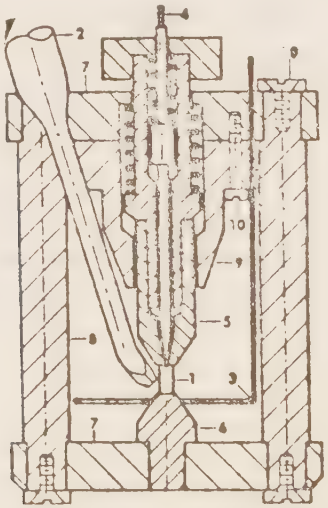
Time (hr)		1	2	4	7	12	24	36	48	60
C_h	A	1.05	1.20	1.49	1.95	2.24	2.55	2.81	3.48	4.95
	B	0.9	1.3	2.3	4.8	7.8	28.4	48.3	65.2	80.8
	E	2.6	3.3	4.2	5.4	6.2	8.3	10.9	13.4	16.1
	L	8.0	12.0	15.5	20.0	23.5	34.2	46.0	48.8	71.9
$\frac{C_h}{C_h(A)}$	B	0.9	1.1	2.8	2.5	3.5	11.1	17.2	18.7	16.3
	E	2.5	2.8	2.8	2.8	2.8	3.3	3.9	3.9	3.3
	L	7.6	10.0	10.4	10.3	10.5	13.4	16.4	14.0	14.5

Ein gewisses Problem stellt dabei aber die Frage dar, welche Versuchszeit in die Indexformel eingehen soll. Der signifikante Unterschied zwischen dem konventionellen Amalgam L und den hochkupferhaltigen Amalgamen bleibt zwar zu jeder der Meßzeiten bestehen, die Reihenfolge unter den hochkupferhaltigen Amalgamen A, B und E ändert sich jedoch mehrmals. Marek macht darüber aber keine Aussage.

Zur Wirkung der Temperaturänderungen gibt Marek an, daß nach seinen Berechnungen eine Abweichung um $\pm$ 0,4°C. von 37°C. eine Änderung des C_{24}-Indexwertes um +3% bedeutet.

Um einen pH-Wert von 7 zu erhalten, wie er etwa im Mundmilieu herrscht, wird das Säure-Basen-Gleichgewicht nicht mit $NaHCO_3$ abgesichert, sondern mit einem Na_2HPO_3/NaH_2--Puffersystem.
Die elektrochemische Versuchszelle, die Marek als besonders einfach und wenig aufwendig bezeichnet, erspart seiner Meinung nach ein langes Bearbeiten der zylinderförmigen Proben. Eine Skizze dieser Zelle zeigt Abb.18.

Abb.18



- Cross-section of the test cell. 1 Amalgam specimen; 2 - Glass salt bridge; 3 - Platinum wire counter electrode; 4 Spring loaded contact; 5 - Spring loaded PTFE support with a metal insert; 6 Lower PTFE support; 7 Polycarbonate round plates, 8 Polycarbonate rods (3), 9 - PTFE housing, 10 - Nylon bolts.

Die Probe wird dabei zwischen zwei PTFE-Halterungen festgeklemmt, von denen die obere einen punktförmigen elektrischen Kontakt zum Probestück vermittelt. Eine Brücke aus Glas mit dem Elektrolyten, der langsam durch eine Öffnung sickern kann, wird nahe an der Probe angebracht. Als Bezugselektrode dient eine Standardkalomelelektrode (SEL), ein Platindraht als Gegenelektrode. Die ganze Versuchskonstruktion liegt unter einem doppelwandigen Glasbehälter. Durch das Gehäuse fließt Wasser mit konstanter Temperatur. An die Elektroden angeschlossen ist ein Potentiostatischer Kreislauf mit einem Stromintegrator und einem Recorder, mit dem der Strom und Summenstrom als Funktion der Zeit aufgezeichnet werden kann.

4.2.1.6. Vergleich der Stromentwicklung an verschiedenen Amalgamen bei Potentialen von -100mV bis +2000mV (Normalwasserstoff-Elektrode) und künstlichem Speichel

Ewers und Thornber (11) gehen bei der Schaffung möglichst mundähnlicher Bedingungen in Laborversuchen bezüglich des Elektrolyten noch einen Schritt weiter. Sie verwenden dazu einen künstlichen Speichel mit folgender Zusammensetzung:

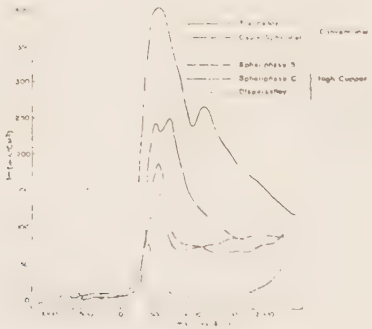
Abb.19

Composition of synthetic saliva

Compound		Amount (g)
Potassium dihydrogen phosphate	(KH_2PO_4)	0.256
Disodium hydrogen phosphate	(Na_2HPO_4)	0.26
Potassium thyocyanate	(KCNS)	0.33
Sodium bicarbonate	($NaHCO_3$)	1.50
Sodium chloride	(NaCl)	0.70
Potassium chloride	(KCl)	1.20
Urce	(NH_2CONH_2)	0.11
Distilled water		te 1000.00

Mit Hilfe von verdünnter Milchsäure wird der pH des Elektrolyten auf einen Wert von 6,7 abgepuffert und die Lösung bei 37° Cel. gehalten, während der Sauerstoff im luftdichten System durch Einleiten von Stickstoff ersetzt wird.
Das Potential, das Ewers und Thornber auf die Normalwasserstoffelektrode beziehen, wird allerdings mit einer Umschaltrate von 6mV/sec. von -1000mV bis +2000mV (SCE) bewegt. Nach Messungen an verschiedenen konventionellen und Gamma-2-freien Amalgamen (Abb.20) zeigt sich auch hier ein von der Gamma-2-Phase abhängiges, ungünstiges Korrosionsverhalten der konventionellen Amalgame.

Abb.20
(11)



Anodic polarization curves of one week old amalgam alloys.

Einen anderen künstlichen Speichel benutzt Gettleman (14) in seinen Versuchen (siehe Kap. 5.3.). Er wird in der Literatur öfter "Speichel nach Tani und Zucchi" genannt, die diesen künstlichen Elektrolyten als erste in folgender Zusammensetzung benutzten:

	gm
KSCN	0,517
NaH_2CO	1,253
KCl	1,471
$Na\ H_3\ PO_4 \cdot H_2O$	0,1878
$CH_3\ CHOH\ COOH$	0,90

4.2.2. Messungen mit einem Galvanostaten

Wesentlich seltener als die Polarisationsschaltung mit einem Potentiostaten ist die Schaltung mit einem Galvanostaten zu finden.
Bei der galvanostatischen Polarisationsschaltung wird der Summenstrom unabhängig von den an den Elektroden abgelaufenen Reaktionen und dem Elektrolytenwiderstand durch einen Regler selbsttätig auf einen vorgegebenen Sollwert konstant gehalten und das Elektrodenpotential gemessen.

Ein Beispiel für diese Messtechnik ist ein Versuch von Do Duc, Tissot und Meyer (8). In diesem Versuch wird das jeweilige Korrosionsverhalten von Zinn, Gamma-2-Phase und konventionellem Amalgam getestet. Die Oberfläche der Arbeitselektroden betrug 0,44 cm^2. Die Amalgamproben (Hg: Feilung = 7:5) wurden direkt in dem Teflonzylinder kondensiert und bei 37° Cel. mindestens eine Woche gelagert (Abb.21).

Die elektrochemische Zelle besteht aus einem 250ml-Behälter, dessen Temperatur geregelt werden kann. Im unteren Teil des Behälters wurde durch einen Eingang eine Kapillare eingeleitet, die mit einer Standardkalomelelektrode verbunden war. Als Elektrolyt diente eine NaCl-Lösung in Aqua bidest. Sie ist in den einzelnen Versuchen verschieden molarer Konzentration (10^1, 10^2, 10^3). Die Proben wurden mit Diamantpasten poliert und dann unter Wasser und Alkohol abgespült. Elektrochemische Daten wurden durch einen Gene-

rator erhalten, der mit einem Galvanostaten verbunden war.
In Abb.22 ist ein Beispiel für eine galvanostatische Kurve zu sehen, die für Gamma-2 durch anodische und kathodische Stromzufuhr von 11,4mA/cm erhalten wurde. Wenn der anodische Strom fließt, nimmt das Elektrodenpotential schnell aufgrund der Aufladung einer Doppelschicht zu. Darauf folgt ein Plateau bei -0,25 V, das mit der Elektrodenauflösung und dem Abbau einer Passivierungsschicht zusammenfällt. Wenn die Auflösungsreaktion durch Passivation beendet wird, bewegt sich das Potential in Richtung positiverer Werte.

Nach Umkehrung des Stromflusses, wird der Film der sich während der Oxidation bildet, bei etwa -1,3V abgebaut. Die Entwicklung von Wasserstoff findet bei etwa -2,2V statt.

Abb.21
(8)

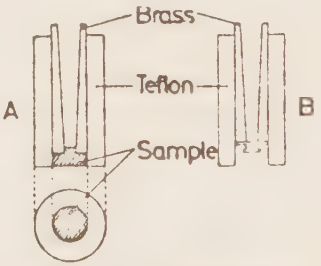
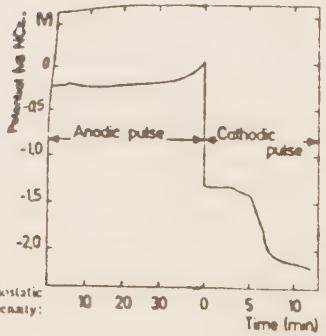


Fig. 1. Design of the working electrode. A Sn and Sn/Hg B) Amalgam

Abb.22
(8)



– Anodic and cathodic intensiostatic curve in 10^{-1} M NaCl at 37°C. Current density: ± 11.4 mA · cm^{-2}. Electrode Sn-Hg.

Manchmal wird bei -1,8 V auf der kathodischen Kurve ein kurzes Plateau beobachtet, das wahrscheinlich die Reduktion nicht leicht reduzierbarer Anteile darstellt. In allen Fällen erhält man genau abgegrenzte Passivationszeiten. Die Reduktionszeit wurde definiert als das Zeitintervall zwischen dem Beginn der kathodischen Reaktion und dem Beginn der Wasserstoffentwicklung.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Ladung, die notwendig ist um die Gamma-2-Phase zu passivieren viel größer ist als die für Amalgam. Aus der Tatsache, daß die kathodische Ladung immer niedriger ist als die anodische, läßt sich schließen, daß während der Oxidation lösliche Anteile gebildet werden, die von der Elektrodenoberfläche wegdiffundieren und deshalb während des kathodischen Stromzuflusses nicht reduziert werden können.

4.3. Chemische Korrosionsversuche

Zu den chemischen Korrosionsversuchen nach DIN 50905 zählen die Versuche, bei denen Korrosion ohne Einwirkung von elektrischem Strom nur durch Eintauchen in verschiedene angreifende Mittel hervorgerufen und anschließend untersucht werden soll. Solche Medien sind zumeist verdünnte Säuren und Sulfide, aber auch physiologische Lösungen.

4.3.1. Untersuchung über verbesserte Anlaufbeständigkeit durch Zugabe von 6% Cd zu konventioneller Amalgamfeilung

In einem solchen Versuch zeigen Tobler, Rostoker und Massler (33), daß konventionelle Amalgame mit einer 6%-igen Kadmium-Beigabe, wie sie der Sättigungsgrenze von Kadmium in Flüssigkeiten entspricht, besser gegen korrosive Verfärbung bestehen können. Diese Verfärbungen stellen eine leichte Form der Korrosion dar, bei der sich offenbar sichtbare Sulfidprodukte bilden. Dazu werden je drei Proben aus normalem Amalgam und aus Amalgam mit 6% Kadmium in konzentrierte Lösungen von Ammonium-Polysulfid getaucht (Schalen zu je 100 ml).

Die Proben des konventionellen Amalgames verfärben sich darin innerhalb einer Stunde, während sich diejenigen mit Kadmiumzusatz erst nach 72 Stunden mit einem bräunlich-gelben Film überzogen. Diese Experimente wurden mit wiederpolierten Standard-Amalgamen in den Schalen mit Ammoniumpolysulfid wiederholt, die vorher die mit Kadmium angereicherten Amalgamproben enthielten und umgekehrt. Dabei wurden keine Änderungen der Ergebnisse festgestellt.

4.3.2. Herauslösen der Gamma-2-Phase von Amalgamen durch langzeitiges Eintauchen in 10%-iges Na-Citrat

Anderen Korrosionsbedingungen unterwirft Jörgensen (16) Amalgame mit voramalgamierten und nicht voramalgamierten Legierungen. Er bildet vier Gruppen von gleich großen, zylindrischen Probestücken (5 mm Durchmesser, 5 mm Länge) à 20 Proben, die jeweils vier Sorten von Amalgamen enthalten:

Proben a und b (voramalgamiert) werden trituriert mit 55% Hg.
Proben c und d werden trituriert mit 60% Hg.
Die vier Gruppen von Proben werden nach unten stehender Tabelle bei 37° Cel. behandelt:

GROUP	1st week	2nd-33rd week	34th week
I	In air		
II	In air	In 10% sodium citrate solution	
III	In air	In air	
IV	In air	In 10% sodium citrate solution	In air

"Treatment of the invidual groups of specimens before measurement of the tensile strength"

Die Proben in Gruppe 2 und 4 wurden unmittelbar vor Eintauchen in Natriumcitratlösung einer gründlichen Vakuumbehandlung in Aqua dest. unterworfen. Die Amalgame der Gruppe 4 wurden nach Ablauf der 33.Woche in Aqua dest. vakuumbehandelt, um alle Spuren der Natriumcitratlösung zu beseitigen.

Nach 32 Wochen war die gesamte Gamma-2-Phase der Amalgame verschiedener Legierungen aufgelöst. Da die Möglichkeit bestand, daß unreagiertes Quecksilber im Amalgam verbleiben könnte, wurden die Proben der Gruppe 4 sofort nach der Entnahme aus der Testlösung und nach der Vakuumbehandlung in Aqua dest. für weitere vier Wochen in Luft von 37° Cel. gelagert.

Jörgensen untersuchte danach an den Amalgamproben, aus denen er die y-Phase herausgelöst hatte, ihre Druckfestigkeit. Dabei ergibt sich allgemein eine deutliche Verringerung der Druckfestigkeit um durchschnittlich 16,4%.

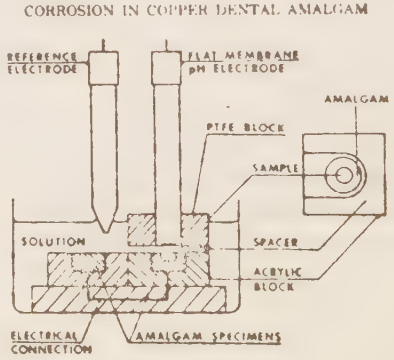
4.3.3. Spaltkorrosionszelle in 1% NaCl

Marek und Okabe (19) testeten die Korrosionswirkungen auf die Phasen eines hochkupferhaltigen Amalgames mittels Aufbau einer Spaltkorrosionszelle, um verstärkte Korrosionsbedingungen zu erhalten. Als Elektrolyten benutzten sie eine 1%-ige NaCl-Lösung.

Das Prinzip der Spaltkorrosionszelle ist es, durch Entstehung eines eng begrenzten, spaltartigen Lokalelementes einen Korrosionsvorgang zu begünstigen, bei dem mangels Konzentrationsausgleiches Änderungen der chemischen Lösungsvorgänge stattfinden, wie z.B. pH-Senkung durch Hydrolyse aufgelöster Metallionen, die Zunahme der Chloridkonzentration und Sauerstoffverminderung.

Die Proben wurden so in diese elektrochemische Zelle eingebaut, daß eine davon als Bezugselektrode und eine andere identische als Arbeitselektrode unter Spaltkorrosionsbedingungen diente. Diese Spaltelektrode wurde durch eine PTFE-Deckplatte auf der Probe gebildet, mit einem Abstand haltenden Zwischenstück von 0,25 mm Dicke. Die beiden Proben stehen über einen Draht miteinander in Verbindung. Die flache, membranartige pH-Elektrode und die Referenzelektrode erlauben die Beobachtung der Entwicklung in der Zelle. Eine Skizze davon zeigt Abb.23.

Abb.23
(19)



Schematic illustration of the crevice cell.

In einigen Tests diente die Amalgamelektrode der Spaltkorrosionszelle als getestete Probe, an der Korrosionswirkungen untersucht wurden. In anderen Tests wurden besonders hergestellte kleine Probestücke, die an ihrer Oberfläche die jeweilige Phase zeigten, in eine Vertiefung in der Amalgamelektrode gesteckt, wie ebenfalls in Abb.23 gezeigt wird.

Beim Test stellte sich heraus, daß die umgebende Amalgamelektrode das Korrosionsverhalten bestimmte, wenn diese Proben klein waren. Alle Untersuchungen wurden in einer luftzugänglichen, wässrigen Lösung von 1%-igem NaCl von 37°Cel. durchgeführt und dauerten zwischen 25 und 300 Stunden. Die Amalgamproben der Spaltkorrosionszelle zeigten Auflösung der Oberfläche.

4.3.4. Untersuchung der Kupferabgabe kupferreicher Amalgame in künstlichem Speichel

Anhand der Kupferabgabe kupferreicher Amalgame mit verschiedenem Gehalt an Cu testete Espevik (9) Korrosion in künstlichem Speichel. Je zwei gleichartige Amalgame wurden zunächst 7 Tage in Luft (37° Cel.) gelagert und dann für einen Monat bei 37° Cel. in 50 ml künstlichen Speichel gelegt. Der künstliche Speichel, den Espevik hierbei benutzt, ist der 1975 von Meyer und Nally (22) getestete und als Standardmedium für Korrosionsuntersuchungen vorgeschlagene Speichel nach Fusayama.
Abb. 25 fasste die Ergebnisse nach einem Monat Einwirkung des Elektrolyten zusammen, nachdem durch Zugabe von 10 ml HCl (1M) die Korrosionsprodukte aufgelöst worden waren. Nach 10 Minuten wurden die Proben der Flüssigkeit entnommen und mit Aqua dest. abgespült. Die Flüssigkeit wurde auf 100 ml aufgefüllt und der Kupfergehalt durch Atomabsorptionsanalyse bestimmt.

Abb.24
(9)

Alloys used in the investigation

Code	Alloy	Manufacturer	Batch No.
N	Neo-Silbrin	Stern Ges. Ilschalt C. & J. Schuepfer	—
D	Dispersalloy	Johnson & Johnson	5C 296
R	Revalloy	S S White Ltd	117254
A	A N A 63	AB Nordisk Almuretet	298
T	Tytin	S S White Ltd	0607642
S	Sybralloy	Kerr Manufacturing Co	1027 752280

Cu content of the alloys and artificial saliva. The samples had been in the saliva for 1 month

Abb.25
(9)

Code	Cu content of the alloys, %	Cu content in 50 ml artificial saliva, parts/10^6 (two an. two samples)
N	31.2	39.8
D	11.5	4.6
R	2.8	0.1
A	5.1	0.6
T	12.8	0.6
S	29.1	0.6

4.3.5. Weitere Eintauchversuche an Goldlegierungen

Als angreifendes Medium wählten Tuccillo und Nielsen (35) 5%-ige NaS-Lösung. Sie testen darin allerdings Goldlegierungen, um nach einer Woche Lagerung in der Lösung die mikrostrukturellen Veränderungen zu untersuchen. Im wesentlichen stellen sie fest, daß Silberbeimengungen mehr noch als Kupferanteile die Goldlegierung korrosionsanfällig machen.

Burse, Swartz und Dykema (5) benutzten den sogenannten Tauchradversuch ebenfalls in Natriumsulfidlösung, um die Anfälligkeit der Goldlegierungen für Korrosion zu testen. Die benutzten Metallproben wurden in kalt härtendem Kunststoff eingebettet, ihre Oberseite poliert.

Ein Teil der Proben wurde mit Glas zugedeckt und als Kontrollgruppen beiseite gestellt. Der andere Teil wurde mittels eines Rades mit konstanter Umdrehungszeit von 1 Minute für jeweils 15 Sekunden in Natriumsulfidlösung getaucht und nach jedem Eintauchen mit einem Reinigungstuch automatisch abgewischt. Für den Rest von 54 Sekunden blieben die Proben am Rad in Luftatmosphäre bis zu ihrem nächsten Eintauchen. Nach festen Zeitabständen von 1, 2, 6 und 8 Stunden u.s.w. bis zu 40 Tagen wurden die Oberflächen mit den üblichen Instrumenten untersucht. Dabei konnten an verschiedenen Goldlegierungen sehr unterschiedliche Verfärbungen und Oberflächenveränderungen festgestellt werden.

5. In vivo Korrosionstests

Einige Autoren versuchten Aufschlüsse über die Korrosion direkt im Mundmilieu zu erhalten.

5.1. Untersuchung der Korrosionsprodukte einer am Patienten korrodierten Amalgamfüllung

Holland und Asgar (15) untersuchten anhand alter, dem Munde direkt entnommener Amalgamfüllungen die gebildeten Korrosionsprodukte und Veränderungen an den Füllungen. Dazu wählten sie 12 Molaren mit Amalgamfüllungen aus, die unterschiedliche Zeit in Gebrauch gewesen waren und unterschiedliche Korrosionsschäden aufwiesen. Die occlusalen Oberflächen, besonders die Schmelz-Amalgam-Zwischenräume wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Eine Mikrosonde, die an das REM angeschlossen wurde, diente zur Bestimmung der Zusammensetzung der angesammelten Korrosionsprodukte in den Zahn-Amalgam-Zwischenräumen der Testzähne. Für weitere metallographische Untersuchungen wurden die Füllungen zerteilt, poliert und gereinigt.

In den Amalgamfüllungen wurden zwei neu entstandene Phasen gefunden: eine dunkelgraue Phase vorwiegend aus Sn und Cl, und eine blaugraue Phase zur Hauptsache aus Sn bestehend. In den Zwischenräumen stellten Holland und Asgar eine Korrosionsschicht fest, die sich aus Sn, S, P und Cl zusammensetzt.

5.2. Untersuchung von Korrosion an Legierungen nach 6-monatigem Einsatz in Patientenprothesen

Ein häufiger Versuch bestimmte Legierungen natürlichen Korrosionsbedingungen zu unterwerfen besteht darin, die einzelnen Proben in Prothesen zu befestigen. Burse, Swartz, Phillips und Dykema (5) wählen diese Methode bei 15 Patienten.
Dabei bringen sie Metallproben gleicher Art und gleicher Bearbeitung in die Kunststoffbasis von UK-Teilprothesen. Die Proben wurden nach Möglichkeit lingual nebeneinander in vorgebohrte Vertiefungen eingebracht. Nach 6 Monaten wurden die Testlegierungen aus den Prothesen entfernt und untersucht.
Interessantestes Ergebnis des Versuches war die Tatsache, daß keine einzige Legierung im Munde aller Patienten korrodierte und keine einzige bei allen Patienten frei von irgendwelchen Korrosionserscheinungen blieb.

Mit ähnlichem Ergebnis verlief ein Versuch von Ewers und Thornber (11). Der einzige Unterschied bestand darin, daß die halbkugeligen Füllungen von 4 mm Durchmesser in die buccalen Anteile von OK-Prothesen zweier Patienten eingebaut wurden.

5.3. Versuch der Messung von Korrosionsabläufen mit Hilfe direkter potentiostatischer Polarisationsmessung an lebenden Pavianen

Einen interessanten, aber sehr aufwendigen Versuch auch im lebenden Organismus das Korrosionsverhalten verschiedener Legierungen direkt zu messen, beschreiben Gettleman

und seine Mitarbeiter (14). Mit Hilfe der potentiostatischen Polarisation mißt Gettleman in vivo die Ströme und ihre korrosiven Wirkungen direkt an lebenden Pavianen. Dazu wurden verschiedene Legierungsproben in die facialen Anteile der Molaren von drei erwachsenen, männlichen Papio anubis-Pavianen eingesetzt. Die Proben wurden in vorgebohrten Löchern mit Kunststoff befestigt und anfiniert. Die elektrische Verbindung zu den Legierunsproben wurde hergestellt durch eine isolierte, federnde, spitze Stahlelektrode, die durch eine spezielle Halterung befestigt wurde, so daß ein guter elektrischer Kontakt mit der Probenoberfläche gewährleistet war. Gegenelektroden wurden ebenfalls im Munde der Tiere angebracht. Auf diese Weise war es möglich, zu jeder Zeit des Tests die einzelnen Korrosionsgrößen zu bestimmen.

Auch Gettleman stellt fest, daß es individuelle Parameter der Korrosion geben muß. Denn bei einem der Tiere wurden konstant höhere Korrosionsströme gemessen und bei einem anderen konstant niedrigere.

Alle Tiere erhielten die gleiche Nahrung und bekamen Tranquillizer verabreicht. Da die Wärmeregulation und Speichelproduktion dadurch gestört waren, wurde die Körpertemperatur gesteuert und die Speichelsekretion durch intramuskuläre Injektionen von Urecholine (5 mg/ml)in 2 oder 3 Dosen von je 1 ml im Tagesverlauf angeregt. Die Speichelzusammensetzung war aber höchstwahrscheinlich gegenüber vor der Behandlung mit Tranquillizern etwas verändert.

Die Korrosionsströme, die Gettleman in einem in vitro Versuch, ähnlich den Tests aus 4.2.1., erhielt, nehmen im Vergleich zu den Tierversuchen wahrscheinlich deshalb schneller ab, weil die Bewegung im künstlichen Speichel nur relativ

gering war. Die Unterschiede in der Speichelzusammensetzung scheinen dafür nicht ausschlaggebend zu sein. Nach einer Stunde waren die Ergebnisse jedenfalls noch sehr ähnlich. Gettleman räumt ein, daß in seinem Versuch noch einige technische Probleme zu lösen sind.

6. Diskussion

6.1. Elektrochemische Korrosionstests

6.1.1. Die Techniken

Die mit Abstand häufigste elektrochemische Methode zur Untersuchung der Korrosion ist die Polarisationsschaltung mit einem Potentiostaten. Dabei wird das Potential der zu untersuchenden Proben konstant gehalten, während der Summenstrom gemessen werden kann. Das Potential wird meistens programmiert geändert: zeitlich konstant, zeitlich kontinuierlich und diskontinuierlich. Dementsprechend gibt es sogenannte Halteversuche und Umschaltversuche (statisch), sowie dynamische Versuche. Die meist dynamischen Versuche, in denen das Potential mit der Zeit linear geändert wird, erbringen dann die sogenannten Strom-Spannungskurven oder Summenstrom-Potentialkurven, die über die Art und Stärke der Korrosion Aufschluß geben können.

Wesentlich seltener wird in einer Polarisationsschaltung mit einem Galvanostaten gearbeitet, d.h. der Strom konstant gehalten, während die Änderung des Potentials gemessen wird. Dies kann für bestimmte Erkenntnisse beim Versuch von Nutzen sein: Do Duc (8) beispielsweise, stellt anhand seiner Potential-Zeitkurven (siehe Kapitel: Galvanostat) fest, daß die kathodische Ladung meist niedriger als die anodische ist. Daraus schließt er, daß während der Oxidation lösliche Anteile gebildet werden, die von der Elektrodenoberfläche weg diffundieren und deshalb während des kathodischen Stromflusses nicht reduziert werden können.

Wie schon erwähnt, halten Staheli und von Fraunhofer (32,33) die potentiometrische Polarisation dazu geeignet, aus den graphischen Darstellungen der Stromdichteänderungen mit den Potentialen wertvolle Hinweise auf das Korrosionsverhalten in verschiedenen Medien, insbesondere auf die Wirkungen der metallurgischen oder kompositionellen Veränderungen im Metall auf die Korrosionsanfälligkeit zu erhalten. Ausserdem halten sie anhand von Polarisationskurven einen Vergleich der Korrosionsarten verschiedener Legierungen im gleichen Elektrolyten für möglich.

Marek (19,20) geht wie Staheli und von Fraunhofer (32,33) davon aus, daß bei potentiostatischer Polarisationstechnik:

a) die elektrochemischen Reaktionen mit 100%-iger Stromwirkung ablaufen, d.h. ohne Nebenreaktionen oder Gasentwicklung;
b) das gesamte Ausmaß an Elektrizität, die die Elektroden durchströmt, proportional dem Korrosionsschaden ist.

Unter Zugrundelegung der gemessenen Elektrizität erstellt Marek einen sogenannten Korrosionsindex, dessen Grösse seiner Ansicht nach über das Maß der Korrosionsanfälligkeit einer Legierung Auskunft gibt.

Damit wären direkte Vergleiche über die Korrosionsanfälligkeit verschiedenster Legierungen in einem vorgegebenen Medium (Elektrolyt, Temperatur u.s.w.) möglich.
Interessant im Zusammenhang mit der potentiostatischen Anwendung der Polarisationstechnik erscheint ein Versuch von Vaidyanathan (36), der zeigte, daß bei Potentialzuwachsraten von 0,1 bis 1,0 mV/sek. normale Passivierungsmechanismen zu beobachten sind, die bei höheren Potentialzuwachs-

raten von 10 bis 20 mV/sek. unterdrückt werden, also das Ergebnis verfälschen können. Die Potential- und Polarisationsmessungen ohne äußere Stromquelle geben nach Marek eigentlich nur Aufschluß über die Oberflächenbedingungen der Probe und sind daher nicht aussagekräftig genug.

Auch Maschinsky und Bergman (3,21), die die unterschiedlichen Potentiale verschiedener Legierungen als treibende Kraft für elektrochemische Vorgänge anerkennen und in Versuchen deren Größe gemessen haben, räumen ein, daß die Bestimmung von Potentialen alleine keine ausreichenden Aufschlüsse über Korrosionsvorgänge zuläßt.

Mueller, Greener und Crimmins (23) dagegen, geben ihrer Methode der Messung freier Korrosionspotentiale und der Polarisation gegenüber der potentiostatischen bzw. galvanostatischen Polarisationstechnik den Vorzug. Sie verweisen darauf, daß

a) Amalgam als relativ edle Legierung wahrscheinlich keine großen und langanhaltenden Korrosionsströme im lebenden Organismus erzeugt;
b) ihre Technik der Potentialmessung der Existenz von Lokalelementen aufgrund metallurgischer und kompositioneller Inhomogenität in den Amalgamen,
c) sowie dem elektronischen Aufbau der Korrosionszelle Rechnung trägt (großer Widerstand der äußeren Strombahn durch den Körper verglichen mit dem kurzen Weg zwischen den Lokalelementen als inneren Stromkreis).

6.1.2. Einflüsse der Parameter

Bei Laborversuchen zur Korrosion von Dentallegierungen soll die Verwendung von elektrochemischen Methoden einen zeitraffenden Effekt darstellen, der das in der Praxis zu erwartende Korrosionsverhalten richtig vorhersagt. Bei derartigen Untersuchungen treten gewisse Schwierigkeiten auf, die mit der Simulierung jener Bedingungen zusammenhängt, denen die Legierungen in der Mundhöhle ausgesetzt sind.

Elektrolyte

Als schwierigstes Problem zeigt sich die Auswahl des Elektrolyten, also eines künstlichen Speichels, der dem natürlichen möglichst ähnlich sein sollte. Menschlicher Speichel enthält neben Nahrungsmittelresten von Haus aus eine so große Vielzahl von anorganischen und organischen Bestandteilen, daß er im Labaratorium nur schwer herzustellen ist. Man versucht daher, mit einfachen zusammengesetzten künstlichen Speicheln auszukommen.
Kaiser (18) meint, daß die hierzu in der Literatur vorgeschlagenen Lösungen jedoch ihrer Zusammensetzung nach uneinheitlich und immer noch hinreichend kompliziert seien, um eine Deutung von Meßergebnissen zu erschweren. Mit einer neutralen NaCl-Lösung, in der sowohl Korrosionspotentiale als auch anodische Strom-Spannungskurven gemessen wurden, konnte eine Differenzierung unterschiedlichen Gold- bzw. Edelmetallgehaltes nach ihrer Korrosionsgeschwindigkeit nicht erreicht werden. Vielmehr lag beim Korrosionspotential eine stationäre Stromdichte der Grössenordnung 1×10^{-3} A/cm² vor, die von der Legierungszusammensetzung praktisch unabhängig war. Dieser Befund steht nach Kaiser im Widerspruch zur Erfahrung in der Pra-

xis, und zeigt, daß die Verwendung einer reinen Kochsalzlösung unzureichend ist. Ähnliche Ergebnisse wurden auch in künstlichen Speicheln nach Darvell (6) und Arvidson erhalten, für die sinngemäß dasselbe gilt.

Andersartige Ergebnisse ergaben sich hingegen nach Kaiser bei der Verwendung eines künstlichen Speichels nach Fusayama (12), der im Gegensatz zu den bisher genannten Lösungen ca. 10^{-5} mol/l Na_2S enthält und dadurch einen Sulfidgehalt simuliert, der dem natürlichen Speichel vermutlich durch Nahrungsmittel zugeführt wird. In diesem Elektrolyten weisen Strom-Spannungskurven verschiedener Legierungen bei ca. 200 mV (d.h. im Bereich des Korrosionspotentiales) eine charakteristische Stufe auf, die den Beginn einer relativ schnellen, selektiven Sulfidierung von unedlen Legierungskomponenten kennzeichnet. Sie kann ein Kriterium für relative Korrosionsbeständigkeit der Legierungen darstellen, da sie mit steigender Edelmetallkonzentration in anodische Richtung verschoben wird.

Staheli und von Fraunhofer (32,33), die 10%-ige Weinsäure als Elektrolyt benutzen, geben zum Thema Elektrolyt Hinweise, daß sich Amalgame aus spanförmigen Legierungspulvern in Sulfidlösungen aktiver verhalten würden als in künstlichem Speichel. Passiveres elektrochemisches Verhalten zeige Amalgam in Phosphat-, Citrat-, Acetat- und Bicarbonatlösungen.

Marek und Okabe (19) weisen darauf hin, daß Fusayama selbst bei Versuchen seinen künstlichen Speichel wegen seiner vor Korrosion eher schützenden Wirkung der Kochsalzlösung vorzog, die den natürlichen Speichel nicht hinreichend ersetzen könne.

Auch Meyer und Nally (21) stellten davon unabhängig fest, daß der künstliche Speichel nach Fusayama zu den mundähnlichsten Korrosionsverhältnissen beitrug. Sie testeten Elektrolyte, die sie in zwei große Gruppen einteilten. Die erste enthält Hydrogencarbonat und Thiocyanat ohne Proteine, die zweite Proteine (Albumin oder Mucin). Außerdem untersuchten sie die häufig verwendete Ringerlösung. Ringerlösung und Medien der Gruppe ohne Proteine verminderten ihrer Meinung nach den Passivierungsvorgang, was bei Fusayama`s synthetischem Speichel nicht geschah.

Unter den meisten Wissenschaftlern herrscht also insofern Einigung, als daß künstlicher Speichel nach Fusayama die mundähnlichsten Bedingungen zu simulieren scheint.

Abb. 26
Künstlicher Speichel nach Fusayama.

Na_2S 0,0008
$Mg_2P_2O_7$.....0,0008
Mucin 2,0000
$CO(NH_2)_2$.....0,5000
Na_2HPO_4.....0,3000
$CaCl_2$.....0,3000
KCl 0,2000
NaCl.....0,2000
q.s.500 ml.....distilled H_2O

Ewers und Thornber (11) fordern darüberhinaus neben einem geeigneten Speichelersatz auch einen brauchbaren Plaqueersatz, um genauere Ergebnisse erzielen zu können.

Temperatur

Die bei den meisten Versuchen bevorzugte Temperatur von 37° Cel., die der Körpertemperatur des Menschen entspricht, dürfte daher auch für Laborversuche geeignet sein. Den Einfluß von Temperaturänderungen bestimmt Marek (18) durch Versuchsreihen bei 30,6°, 37,0° und 42,1° Cel. Er erhält als Ergebnis, daß sich die C_{24}-Indexwerte für die gesamte gemessene Elektrizität an den Elektroden (siehe Kapitel: Potentiostatistische Polarisation) für jede Abweichung von $\pm$ 0,4° Cel. von 37,0° Cel. um 3% verändert.

pH-Wert

Der in fast allen Versuchen benutzte pH-Wert von 7 erscheint für Laborversuche geeignet, da er in etwa dem des Mundmilieus entspricht. Der Einfluß des pH-Wertes ist durch einige komplizierte Vorgänge bestimmt. Sinkender pH scheint aber die Korrosion zu begünstigen.

Oberflächenbeschaffenheit der Probestücke

Boyer und Chan (4) zeigen mit einem Versuch, daß die Porosität von Amalgamfüllungen großen Einfluß auf das elektrochemische Verhalten hat. So zeigen fertiggestellte Amalgamfüllungen, die nach deren Aushärtung direkt poliert wurden, stärker korrosives Verhalten, als Füllungen, die nur finiert wurden.

Den Grund dafür sehen Boyer und Chan in der höheren Verdichtung der Oberfläche durch den Vorgang des Finierens und in einer schnelleren Passivierung der finierten Proben. Da üblicherweise die Politur aber nicht sofort nach dem Legen der Füllung erfolgt, muß dieses Problem weiter untersucht werden.

6.2. Chemische Korrosionsuntersuchung

Die chemischen Korrosionsversuche, die ein Eintauchen von zu untersuchenden Legierungsproben in korrosive Mittel bedeuten, sind zumeist qualitative Tests. Mit ihrer Hilfe können im allgemeinen keine genauen Aussagen über Stärke und Ablauf der Korrosion gemacht werden. Mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskop und Mikroanalyse können aber wertvolle Aufschlüsse über die chemische Zusammensetzung von Korrosionsprodukten bzw. von korrodierten Oberflächen gewonnen werden. Die angreifenden Mittel sind meist Säuren oder Sulfidlösungen. In einer Stellungnahme der Firma Degussa (Oktober 1980) zum "Normvorhaben Spargoldlegierungen", von deren Normenausschuß Dental, wird übrigens sowohl eine Prüfung der Beständigkeit gegenüber Sulfid als auch in verdünnten Säuren vorgeschlagen. Ob dies auf Amalgame zutrifft, wird allerdings nicht erwähnt.

6.3. In vivo Korrosionsversuche

So sehr man auch von jeher bemüht war, durch möglichst den Mundverhältnissen angenäherte Laborversuche das Korrosionsverhalten und die Ergebnisse der Korrosion an Dentallegierungen zu untersuchen, so sehr interessierte, ob der Korrosionsvorgang im lebenden Organismus auch wirklich mit den Laborergebnissen übereinstimmt. Die aus diesem Grund durchgeführten Tests zeigten nach Angaben der Autoren, die größtenteils eigene in vitro-Vergleichstests anstellten ((Burse (5), Ewers (11), Gettleman (14), Holland (15)), daß es durch Laborversuche möglich ist, einigermaßen echte Korrosionsbedingungen zu simulieren. Einige Autoren (14,35) verweisen auf individuelle Faktoren, die durch Unterschiede nicht nur in Speichelzusammensetzung und Nahrungsaufnahme der einzelnen Patienten bedingt sind und die Korrosion beeinflussen. Interessant in Bezug auf die in-vivo-Versuche in Prothesen scheint ein Test von Mueller und Stanford (26), die feststellten, daß Restmonomer aus den Prothesen die Korrosionsanfälligkeit von Amalgam sowohl verstärken als auch verringern kann.

6.4. Zusammenfassung

Die verhältnismäßig große Übereinstimmung der in-vitro--Ergebnisse fast aller Autoren bei vergleichender Betrachtung verschiedener Fabrikate, sowohl bei Versuchen mit unterschiedlichen Bedingungen als auch zwischen in-vivo- und in-vitro-Ergebnissen scheint zu zeigen, daß diese Methoden tatsächlich brauchbare Aufschlüsse über das Korrosionsgeschehen bzw. die Korrosionsanfälligkeit von Dentallegierungen geben können. Details bedürfen noch der Klärung.

Die in-vitro-Versuche sollen durch verschärfte Korrosionsbedingungen erkennen lassen, welche Vorgänge sich bei der Korrosion an Amalgamen überhaupt abspielen und welche Korrosionsprodukte entstehen können. In diesen Tests konnte z.B. gezeigt werden, daß offenbar konventionelle Silberamalgame aufgrund der relativ unedlen Gamma-2-Phase anfälliger für Korrosion sind als die hochkupferhaltigen Non-Gamma-2-Amalgame. Höhere Quecksilberanteile und Porosität von Amalgamfüllungen führen zu stärkerer Korrosion. Bei allen Amalgamen kommt es nach unterschiedlicher Zeit und korrosiver Aktivität zur Ausbildung von Passivierungsschichten. Unter den Bedingungen der verschärften Korrosion folgt anschließend meist eine Phase transpassiver Korrosion, die an Stärke die vorhergehende Korrosion übertrifft. Ob diese Form der Korrosion im Mund möglich ist, bleibt offen.

Als Korrosionsprodukte in-vitro werden vor allem SnO_2, $Sn(OH)_2$, $SnCl_2$ und $Sn(OH)Cl$ gefunden. Das deckt sich weitgehend mit den Untersuchungen an Füllungen aus dem Mund von Patienten.

Inwieweit die anderen Ergebnisse der in-vitro-Korrosionsversuche unter verschärften Bedingungen mit den wirklichen Geschehnissen im Mund übereinstimmen, das ist die Frage, die u.a. zu Versuchen führte, die das Mundmilieu besser simulieren sollten.

Viele Autoren (12,18,22,32,33) verweisen darauf, daß das wesentlich vom Elektrolyten abhängt. Der künstliche Speichel nach Fusayama (12) scheint mehreren Wissenschaftlern der geeigneteste zu sein.

Die Versuche unter möglichst mundähnlichen Bedingungen zeigen aber im wesentlichen Übereinstimmung in den Ergebnissen mit den Versuchen verschärfter Korrosion.

Die Absicht, durch ausgewählte Korrosionsversuche möglichst genau neue Legierungen auf ihre Mundbeständigkeit und damit ihre Eignung für die Verarbeitung am Patienten zu testen, und die Testbedingungen in international gültigen ISO-Normen festzuhalten,ist zu begrüßen.

Die Diskussion um geeignete Tests dafür ist noch immer im Gang. Immer wieder werden neue Erkenntnisse über Einflüsse von verschiedensten Faktoren auf das Korrosionsverhalten bekannt.
Insbesondere die Tatsache, daß unter dem Einfluß individueller Faktoren, die in-vitro eben kaum zu simulieren sind, ein und dieselbe Legierung bei einem Patienten korrodiert und bei einem anderen kaum verändert wird, scheint zu zeigen, daß die individuellen Faktoren offenbar einen relativ großen Einfluß auf das Korrosionsverhalten haben können. Die Forschung in dieser Richtung muß daher weiter vorangetrieben werden.

Es muß allerdings noch geklärt werden, ob stärker voneinander abweichende Ergebnisse im Korrosionsverhalten, die anscheinend durch individuelle Faktoren (z.B. Ernährung, Zahnpflege und auch unbekannte Faktoren) bedingt sind, Ausnahmeergebnisse sind. Eine Prüfung des Korrosionsverhaltens mit Hilfe von potentiostatischer Polarisationstechnik, wie z.B. von Marek (18) vorgeschlagen, erscheint wünschenswert. Ein Korrosionsindex, also ein Maß der elektrochemischen Beeinflussung einer Legierung in einem bestimmten Elektrolyten, könnte ein Weg sein, Dentallegierungen bezüglich ihrer in-vivo-Korrosionsanfälligkeit zu vergleichen, und dabei behilflich sein, auch neue Legierungen in eine Art Rangliste für Korrosionsanfälligkeit einzureihen. Zusammen mit einem Korrosionstest gegenüber einer bestimmten Säure und einem Anlauftest gegenüber einem Sulfid, könnte eine Tabelle mit einer Art Punktwertung bezüglich der Korrosionsbeständigkeit eine wichtige Orientierungshilfe bei der Auswahl brauchbarer Legierungen werden. Diese in-vitro-Tests sollten dann in-vivo nachgeprüft werden, um ihre Aussagefähigkeit zu bestätigen. Damit wäre ein Weg gefunden, Dentallegierungen auf ihre Korrosionsbeständigkeit vor ihrer Anwendung am Patienten zu beurteilen. Somit könnte in Zukunft auch die Qualität von Amalgamfüllungen verbessert werden.

QUELLENVERZEICHNIS

1. ANGMAR MANSSON B., Omnell K.A., Rud J.:
   Distribution of corrosion products - Rootfractures due to corrosion.
   Scand. J. Dent. Res. 78, 397-405 (1970)

2. ARVIDSON K., Johannson E.G.:
   Scand. J. Dent. Res. 85, 485 (1977)

3. BERGMAN M., Ginstrup C., Nilner K.:
   Potential and polarization measurements in vivo of oral galvanism.
   Scand. J. Dent. Res. 86, 135-145 (1978)

4. BOYER D.B., Chan K.C.:
   The effect of surface finish on the anodic polarization of a conventional spherical amalgam.
   J. Biomed. Mat. Res. 12, 541-555 (1978)

5. BURSE B., Swartz M.L., Philipps R.W., Dykema R.W.:
   Comparison of the in vitro and the in vivo tarnish of three gold alloys.
   J. Biomed. Mat. Res. 6 , 267-277 (1972)

6. DARVELL B.W.:
   J. Oral Rehabil. 5, 41 (1978)

7. DIN-Normen: 50900, 50905, 50918, 50930

8. DO DUC H., Tissot P., Meyer J.M.:
   Potential sweep and intensiostatic pulse studies of Sn, Sn_8Hg and dental amalgam in chloride solution.
   Scand. J. Dent. Res. 58, 2, 576-583 (1979)

9. ESPEVIK S.:
   In vitro corrosion of dental amalgams with different Cu-content.
   Scand. J. Dent. Res. 85, 631-636 (1977)

10. ESPEVIK S.:
Corrosion of base metall alloys in vitro.
Acta Odontol. Scand. 36, 113-117

11. EWERS G.J., Thornber M.R.:
The corrosion of dental alloys in the oral environment - Vortrag VTH Australian Electrochemistry Conference, 1980

12. FUSAYAMA T., Katayoni T., Nomoto S.:
Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other.
J. Dent. Res. 42/5, 1183-1196 (1963)

13. GELLINGS P.J.:
Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen.
Hanser Verlag München (1981)

14. GETTLEMAN L. und Mitarbeiter:
Measurement of in vivo corrosion rates in baboons and correlation with in vitro tests.
J. Dent. Res. 59, 689-707 (1980)

15. HOLLAND G.A., Asgar K.:
Some effects on the phases of amalgam induced by corrosion.
J. Dent. Res. 53, 1245 (1974)

16. JÖRGENSEN K.D.:
Amalgame in der Zahnheilkunde
Hanser Verlag München (1977)

17. JÖRGENSEN K.D.:
The strength of corroded amalgam
Acta Odontol. Scand. 30, 33-38 (1972)

18. KAISER H., Kaesche H.:
Elektrochemische Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit von Edelmetall-Legierungen.
Vortrag am 9.03.81 - Dechema-Arbeitsausschuß

19. MAREK M.:
Corrosion test for dental amalgam.
J. Dent. Res. 59/1, 63-69 (1980)

20. MAREK M., Okabe T.:
Corrosion behaviour of structural phases in high-copper dental amalgam.
J. Biomed. Mat. Res. 12, 857-866 (1978)

21. MASCHINSKY G.:
Potentialmessungen an Metallen in der Mundhöhle.
Zahnärztl. Praxis 21, 29-30 (1970)

22. MEYER J.M., Nally J.N.:
Influence of artifical salivas on the corrosion of dental alloys.
J. Dent. Res. 76, 678 (1975)

23. MUELLER H.J., Greener E.H., Crimmins D.S.:
The electrochemical properties of dental amalgam.
J. Biomed. Mat. Res. 2, 95-119 (1968)

24. MUELLER H.J.:
Silver-tin alloys and amalgams: electrochemical considerations.
Biomater Med., Devices Artif. Organs 8 (1), 59-87 (1980)

25. MUELLER H.J.:
Spectral and gravimetric analysis of completely oxidized amalgam systems.
Biomater Med., Devices Artif. Organs 8 (3), 221-256 (1980)

26. MUELLER H.J., Stanford J.W.:
Alteration in amalgam electrochemistry due to leachable residual monomers.
J. Dent. Res. 60, 848 (1980)

27. REHBERG, H.J.:
Der derzeitige Stand bei Dental-Amalgamen.
- Persönliche Mitteilungen -

28. RUD J., Omnell K.A.:
Rootfractures due to corrosion.
Scand. J. Dent. Res. 78, 397-405 (1970)

29. SARKAR N.K., Greener E.H.:
Detection and estimation of the gamma-2-phase in dispersalloy by electrochemical techniques.
J. Dent. Res. 51, 6 (1972)

30. SARKAR N.K., Greener E.H.:
Corrosion behaviour of the tin-containing silver-mercury phase of dental amalgam.
J. Dent. Res. 53, 925-932 (1974)

31. SARKAR N.K., Marshall G.W., Moser J.B., Greener E.H.:
In vivo and in vitro corrosion products of dental amalgam.
J. Dent. Res. 54, 1031-1038 (1975)

32. STAHELI P.J., von Fraunhofer J.A.:
Electroetching of dental amalgam.
J. Dent. Res. 53/2, 468-473 (1974)

33. STAHELI P.J., von Fraunhofer J.A.:
The comparative electrochemical behaviour of four setting dental amalgams as determined by a potentiostatic polarization technique.
J. Dent. Res. 1, 228-234 (1973)

34. TOBLER R.L., Rostocker W., Massler M.:
Inproved tarnish resistance in dental amalgams.
J. Dent. Res. 52, 1151 (1973)

35. TUCILLO J.J., Nielsen J.P.:
Microprobe analysis of an in vivo discoloration
J. Prosth. Dent. 3, 285-289 (1974)

36. VAIDYANATHAN T.W., Vaidyanathan J.:
Effect of scanning rate on active-passive polarization behaviour of dental amalgams.
J. Dent. Res. 60, 38 (1980)

37. WAGNER, E.:
Korrosion an Dentallegierungen - "Eichner" :
Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung,
Band 2, Hüthig-Verlag (1974)

Für die Überlassung des Themas sowie für Rat und helfende Anregungen bei der Abfassung der Arbeit bin ich Herrn Prof. Dr. H. J. Rehberg zu großem Dank verpflichtet.

L e b e n s l a u f

Name, Vorname:	Wyrwoll Joachim, Paul, Hugo
Geburtsdatum:	12.05.53
Geburtsort:	Steinhöring/Obb.
Eltern:	Dr.Dr.Paul Wyrwoll, Zahnarzt geb. 01.10.15 in Orzegow/Oberschlesien
	Ingeborg Wyrwoll, geb. Krumpholz geb. 07.03.31 in Neuerbersdorf
Ausbildungsweg:	1959-63 Volksschule in Grafing
	1963-72 Gymnasium in Grafing
	23.06.72 Abitur
	WS 72/73 sowie WS 74/75 und SS 75: Studium der Naturwissenschaften an der Uni München. Dazwischen von April 1973 bis Juni 74 Grundwehrdienst als Sanitäter an der Sanitätsakademie der Bundeswehr in München.
	Ende 75 bis Anfang 77: Lehre und Ausbildung als Zahnarzthelfer mit abgeschlossener Prüfung im Januar 77.
	WS 76/77 Beginn des Zahnmedizinstudiums an der Uni Düsseldorf
	04.06.82 Abschluß des Staatsexamens
	08.07.82 Approbation als Zahnarzt
	Danach Assistenzzahnarzt in Erkrath und Grafing.